ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



42. BAND HEFT 2 FEBRUAR 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M.B.H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

H. W. Kohlschütter und *E. Kalippke*, Strukturelemente amorpher Eisenhydroxyde. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 1. 39.)

Klaus Schäfer, Über den Dampfdruckunterschied und die Molwärme von Ortho- und Para-Wasserstoff. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 19. 1. 39.)

S. Flügge und *G. v. Droste*, Energetische Untersuchungen zu der Entstehung von Barium bei der Neutronenbestrahlung von Uran. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 22. 1. 39.)

E. Cremer, Selbstdiffusion in flüssigem Wasserstoff. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 22. 1. 39.)

C. Lieber, Über strukturelle Veränderungen von entwässertem Bariumchlorid beim weiteren Erhitzen. (Mit 14 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 1. 39.)

L. Küchler und *H. Theile*, Der thermische Zerfall des Äthans bei Zusatz von Fremdgasen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 1. 39.)

K. Wieland, Das sichtbare Fluorescenzspektrum von $HgCl$ und die daraus berechnete Bildungswärme von dampfförmigem Quecksilberchlorid ($HgCl_2$). (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 1. 39.)

Theodor Förster, Die gegenseitige Beeinflussung der Valenzen im Kohlenstoffatom. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 1. 2. 39.)

D. Grafe, *K. Clusius* und *A. Kruis*, Messung und statistische Berechnung des Gleichgewichts H_2+D_2S D_2+H_2S. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 2. 39.)

Die Charakterisierung der einfachen und Krebs erzeugenden aromatischen Kohlenwasserstoffe durch die Dichteverteilung bestimmter Valenzelektronen (B-Elektronen).

(Zweite Mitteilung über Dichteverteilung der B-Elektronen[1].)

Von

Otto Schmidt.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 12. 38.)

Es werden zunächst die hier verwandten Überlegungen im Anschluß an frühere Arbeiten am Graphit entwickelt, der das Endglied der Reihe kondensierter Aromaten bildet, zu denen die Krebs erzeugenden Kohlenwasserstoffe (K.K.) gehören. Der Graphit ist ein wahres Metall, seine nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden Valenzelektronen, die B-Elektronen, spielen die Rolle von Leitungselektronen, so daß man sie als „frei", als „Gas" betrachten kann, das jeweils in den ebenen Schichten des Graphitgitters eingesperrt ist. Die Übertragung auf die B-Elektronen der niederen Aromaten führt zur Unterbringung der B-Elektronen in von Potentialwänden eingeschlossenen Räumen wie in der Metalltheorie, also zum Kastenmodell, das in der Wellentheorie und Quantenmechanik vielfach verwandt wird; im Falle des Benzols erhält man als Modell einen flachen, kreisförmigen Zylinder. Die Berechnung der Dichte und des Energiespektrums der B-Elektronen erfolgt mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung.

Das Zylindermodell liefert für das Benzol eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Erfahrung, indem es die Reaktionsträgheit des Benzols, seinen Diamagnetismus, seine Farblosigkeit, die Lage und Form der Elektronenbande im nahen Ultraviolett richtig wiedergibt, die Rotverschiebung bei den Substitutionsprodukten richtig beschreibt und so die Voraussetzung für die Charakterisierung der K.K. liefert.

Die hier benutzte Methode zur Ermittlung der Dichteverteilung und des Energiespektrums der B-Elektronen, insbesondere in Aromaten, wird mit der von E. HÜCKEL benutzten Methode der Bestimmung der Elektronenkonfiguration im Benzol und verwandten Verbindungen verglichen und gezeigt, daß jede der beiden Methoden von je einem der Grenzfälle ausgeht: Freiheit und Gebundenheit der B-Elektronen.

Es wird dann der Einfluß der Substitution durch Kohlenwasserstoffreste am Benzol modellmäßig erläutert und gezeigt, daß die Substitution zu einer Verkleinerung des Zylindervolumens in radialer Richtung, damit zu einer Erhöhung der Dichte und Nullpunktsenergie der B-Elektronen, sowie zu einer Verkleinerung der Anregungsenergie und damit zu einer Rotverschiebung führt. An Hand zahlreicher Beispiele wird gezeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Damit ist der Einfluß der Substituenten rechnerisch ermittelbar.

[1]) Erste Mitteilung: Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 59 bis 82.

Es werden weiter die Kastenformen für die verschiedenen kondensierten Aromaten durchgesprochen und gezeigt, daß die Systeme der höheren Aromaten sich auf eine Anzahl einfacher mit 2, 6, 10 *B*-Elektronen zurückführen lassen; für das Naphthalin ergibt sich als Modell der flache, elliptische Zylinder mit einer Potentialschwelle im Innern und einer mittleren Dichte der *B*-Elektronen, die höher ist als im Benzol.

Diese Überlegungen werden benutzt, um die K.K., die sämtlich Aromaten sind, zu charakterisieren. Es wird gezeigt, daß die K.K. durch eine hohe Dichte von *B*-Elektronen an solchen Stellen des Moleküls charakterisiert sind, deren schon anfänglich hohe Dichte durch Substitution weiter erhöht ist. Dies sind die aktiven Stellen der K.K. Es ist offenbar notwendig, daß diese Stellen nahe an die betreffenden Zellen herankommen, da die zwischenmolekularen Kräfte sehr rasch mit der Entfernung abnehmen. Infolgedessen verringern sperrige Substituenten in der Nähe dieser Stellen die kanzerogene Aktivität. Die mittlere Dichte der *B*-Elektronen steigt mit der Zahl der Kerne und der Zahl und Art der Substituenten, und dies begünstigt die Aktivität, verringert aber die Fähigkeit zur Diffusion, so daß sich bei bestimmten Verhältnissen ein Optimum der Wirksamkeit ergibt. Auch eine gewisse Beständigkeit scheint erforderlich zu sein. (Näheres Kap. IV.)

I. Grundlagen.

In früheren Arbeiten[1]) wurde die Verteilung der Dichte der nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden *B*-Elektronen und ihr Energiespektrum beim Benzol und bei verwandten Verbindungen untersucht und mit Hilfe von Kastenmodellen ermittelt. Hierbei wurde von dem Gesichtspunkt ausgegangen, daß die *B*-Elektronen in der aromatischen Verbindung wie ein entartetes Gas behandelt werden können, d. h. daß sie „frei" sind wie die Leitungselektronen eines Metalls. Die grundlegende These der „Freiheit" der *B*-Elektronen und ihre Folgerungen wollen wir zunächst beim Endglied der kondensierten Aromaten, dem Graphit näher erläutern und dann daraus Folgerungen für die substituierten einfachen und die kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowie die Krebs erregenden Kohlenwasserstoffe (K.K.) ziehen, die sämtlich Aromaten sind.

Im Graphit sind drei verschiedene Arten von Elektronen enthalten: die Elektronen der *K*-Schale, die in einer so tiefen Potentialmulde stecken, daß sie für irgendeine besondere Betätigung unter gewöhnlichen Bedingungen nicht in Frage kommen, und die Valenzelektronen der *L*-Schale, unter denen wir mit E. Hückel[2]) zwei Arten unterscheiden; erstens die relativ fest gebundenen Valenz-

[1]) O. Schmidt, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 59 bis 82. Naturwiss. **26** (1938) 444. [2]) E. Hückel, Z. Physik **70** (1931) 204. Z. Elektrochem. **43** (1937) 752, 827.

elektronen der einfachen Bindungen, die wir uns zum großen Teil zwischen den Kohlenstoffrümpfen lokalisiert zu denken haben. Wir wollen sie *A*-Elektronen nennen, sie entsprechen den σ-Valenzen[1]). Beim Diamant verursachen diese lokalisierten Haufen von *A*-Elektronen die verbotenen Reflexe, insbesondere den (222)-Reflex des Röntgenbildes[2]). Zweitens sind im Graphit nicht in einfachen Bindungen unterzubringende Valenzelektronen vorhanden. Wir wollen sie *B*-Elektronen nennen, sie entsprechen den π-Valenzen[1]); unter *B*-Elektronen verstehen wir die schwächer gebundenen, beweglichen Valenzelektronen der mehrfachen Bindungen und die ungekoppelten Valenzelektronen der Atome und Radikale. Jedes Kohlenstoffatom des Graphits liefert ein solches *B*-Elektron.

Der Graphit ist nun, wie zuerst WASHBURN[3]) feststellte, ein typisches Metall[4]), da das Leitungsvermögen des sorgfältig von Verunreinigungen befreiten Graphits mit sinkender Temperatur steigt, wie dies für metallische Leiter charakteristisch ist. Der Graphit ist daher als einwertiges Metall anzusprechen. Von den vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs im Graphit sind also die drei, die an σ-Bindungen beteiligt sind, gebunden, das vierte, nicht in einfachen Bindungen unterzubringende *B*-Elektron, von denen zwei im Äthylen die π-Valenz bilden, ist ein Leitungselektron. Dieser Fall entspricht somit dem des Aluminiums in der Deutung von BRILLOUIN[5]). Hiernach sind von den drei Valenzelektronen des Aluminiums die beiden $3s$-Elektronen gebunden; nur das $3p$-Elektron ist im Gitter frei.

Die Leitfähigkeit des Graphits ist natürlich auf die Anwesenheit von unvollständig besetzten Energiebändern oder von leeren, in der Nachbarschaft von gefüllten zurückzuführen, die bei den niederen Aromaten fehlen.

Die *B*-Elektronen des Graphits können sich also wie im Metall „frei" bewegen, freilich nicht in jeder Richtung, sondern nur in Richtung der Schichten; Leitung findet praktisch nur in den Basisebenen statt, senkrecht hierzu beträgt die Leitfähigkeit nur 1%. Ein Übergang der *B*-Elektronen von einer zur anderen Schicht findet

---

[1]) H. HELLMANN, Quantenchemie 1937. S. 142ff. [2]) P. P. EWALD und H. HÖNL, Ann. Physik (5) **25** (1936) 281. [3]) G. E. WASHBURN, Ann. Physik **48** (1915) 236. [4]) A. SMEKAL in „Die Physik" **4** (1936) 17, 173. B. GUDDEN, in Ergebn. exakt. Naturwiss. **13** (1932) 224. [5]) BRILLOUIN, Quantenstatistik 1931. S. 311.

daher nur in ganz geringfügigem Maße statt: der weit überwiegende Teil derselben ist in einem Raume eingeschlossen, der in dem Abstand des Wirkungsradius des Kohlenstoffes von ~1·6 Å[1])[2]) oberhalb und unterhalb jeder Basisebene sich befindet. Der Graphit besteht also aus monoatomaren Schichten, die durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehalten werden. Seine relativ schlechte Leitfähigkeit, die nur $^1/_{25}$ der des Silbers beträgt, ist mindestens zum Teil auf die Art seiner Leitungsbahnen zurückzuführen. Denn es ist von mehreren Seiten, insbesondere von LOVELL, gezeigt worden[3]), daß die Leitfähigkeit monoatomarer Filme wesentlich kleiner ist als die des kompakten Metalls. Die Verkleinerung der Leitfähigkeit dieser monoatomaren Filme wird auf die Verkleinerung der freien Weglänge der B-Elektronen zurückgeführt, da die Filmdicke kleiner als die freie Weglänge ist und die Zusammenstöße der B-Elektronen mit den Filmwänden unelastisch sind[3]).

Wir betrachten also die B-Elektronen in erster Näherung wie in der Metalltheorie als Gas, d. h. wir vernachlässigen jede Wechselwirkung zwischen ihnen, den anderen Elektronen und Kernen; wir unterscheiden sie von den gewöhnlichen Gasmolekülen dadurch, daß sie nicht der MAXWELLschen, sondern der FERMI-Statistik unterliegen, mit anderen Worten, wir benutzen völlig die Vorstellungen der SOMMERFELDschen Elektronentheorie der Metalle[4]).

Zwischen dem Anfangs- und Endglied der Reihe der kondensierten Aromaten, dem farblosen Isolator Benzol und dem schwarzen Leiter Graphit, haben wir kontinuierliche Übergänge mit vielen Zwischenstufen gefärbter Kohlenwasserstoffe, wie Pyren (zitronengelb), lin. Benzanthracen (orange), lin. Dibenzanthracen (blau), Dinaphthocoronen (braun). Nirgends vermögen wir einen Sprung in der Reihe zu entdecken. Dies kann als eine Rechtfertigung dafür betrachtet werden, daß wir die Theorie von der „Freiheit" der B-Elektronen auf Substanzen anwenden, die wie das Benzol nur wenige B-Elektronen enthalten. In dem SOMMERFELD-WELKERschen Modell[5]) des „eingesperrten Wasserstoffatoms" ist schließlich bei

---

[1]) M. MAGAT, Z. physik. Chem. (B) **16** (1932) 4. [2]) Der senkrechte Abstand der Schichtebenen beträgt 2 · 1·67 Å. [3]) A. C. B. LOVELL, Proc. Roy. Soc. London (A) **157** (1936) 311. Vgl. auch K. FUCHS, Proc. Cambridge philos. Soc. **34** (1938) 100. [4]) A. SOMMERFELD, Z. Physik **47** (1928) 1. [5]) A. SOMMERFELD und H. WELKER, Ann. Physik (5) **32** (1938) 855.

genügend kleinem Durchmesser nur noch ein „freies“ B-Elektron enthalten. Die Annahme der „Freiheit“ der B-Elektronen führt notwendigerweise zur Annahme, daß sie in Räumen mit hohen Potentialwänden eingeschlossen sind. Das Schichtengitter des Graphits, zwischen dessen Schichten praktisch kein Elektronenaustausch stattfindet, rechtfertigt diese Annahme. Wir kommen also zum Kastenmodell, das in der Wellentheorie und Quantenmechanik vielfach verwandt wird; so hat vor allem Lord RAYLEIGH in seiner Theory of Sound gezeigt, in welcher Weise in solch abgeschlossenen Räumen stehende Schallwellen sich ausbilden, deren Ausbreitung auf eine Differentialgleichung der allgemeinen Form:

$$\Delta u + k^2 u = 0 \quad (1)$$

zurückgeführt werden kann. Auf diese Form kann auch die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\Delta \psi + \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (2)$$

gebracht werden, wenn wir V, das ist das Potential im Innern des Kastens, als konstant, also z. B. $= 0$ ansetzen dürfen, was bei aromatischen Ringen mit ihrem kleinen Durchmesser zulässig ist. Die Berechtigung dieser Annahme für die zwischenatomaren Räume im Metall hat SLATER[1]) gezeigt. Durch diese Vereinfachung werden die Rechnungen leicht ausführbar; sie geben uns die Dichteverteilung und das Energiespektrum der B-Elektronen.

Durch den Ansatz $V = 0$ in (2) werden somit die beiden Gleichungen (1) und (2) identisch; da (1) die ψ-Funktionen von Gasmolekülen, (2) die von Elektronen beschreibt, so bedeutet diese Identität nichts anderes, als daß es möglich ist, das Verhalten der B-Elektronen in aromatischen Verbindungen wie in der SOMMERFELDschen Metalltheorie mit Hilfe der bewährten gastheoretischen Methoden zu beschreiben, wenn die FERMI-Statistik verwandt wird.

Die Form des Kastens wird durch die Form des Moleküls bestimmt. Die Differentialgleichung liefert für die verschiedenen Kastenformen verschiedene Wellenfunktionen: für den Würfel sind sie durch einfache Sinusfunktionen darstellbar, beim kreisförmigen Zylinder, der dem Benzol zugrunde liegt, haben sie den komplizierteren Charakter von BESSEL-Funktionen; beim elliptischen Zylinder, auf den das Naphthalin zurückgeführt werden kann, handelt es sich um MATHIEU-Funktionen.

[1]) J. C. SLATER, Rev. mod. Physics **6** (1936) 225.

Die Berechnung der Verteilung der Dichte der B-Elektronen mit Hilfe des Kastenmodells hat gezeigt, daß sie häufig nicht gleichmäßig ist; so ist sie im Innern des Benzolkernes besonders hoch. Die Größe dieser Dichte bestimmt die Höhe der Nullpunktsenergie, des Ionisations- und Anregungspotentials, welch letzteres wiederum maßgebend ist für die Höhe der Aktivierungsenergie und damit der Reaktionsgeschwindigkeit sowie für die Färbung der betreffenden Substanz.

Die mittlere Flächendichte der B-Elektronen im Graphit ist die höchste in der Reihe der kondensierten Aromaten: sie beträgt 0·382/Å² gegenüber 0·346 B-Elektronen/Å² im Anfangsglied, dem Benzol.

Während die hier angewandte Betrachtungsweise von der „Freiheit" der B-Elektronen ausgeht, werden bei der Berechnung von Hückel die B-Elektronen als verhältnismäßig fest gebunden betrachtet. Die beiden Methoden gehen also von den beiden möglichen Grenzfällen: Freiheit und feste Bindung aus.

Für den Hückelschen Fall der festen Bindung lassen sich die Eigenfunktionen des Moleküls aus den Eigenfunktionen der isoliert gedachten CH-Gruppen konstruieren. Die unterste Eigenfunktion der isolierten Gruppe sei φ und der ihr zugehörige Eigenwert sei E_0. Da sich die Gruppen gegenseitig beeinflussen, so ist ihr Eigenwert

$$E = E_0 + \varepsilon,$$

wo ε eine kleine Größe ist.

Man erhält alsdann die Eigenfunktion Ψ des Moleküls durch Linearsuperposition der Eigenfunktionen φ unter Zufügung der Korrekturgröße v, die als klein angenommen wird. Es ist daher

$$\Psi = \left(\sum_{g=1}^{n} A_g \varphi_g\right) + v,$$

wo A_g der Amplitudenfaktor der g-ten Gruppe und φ_g die ungestörte Eigenfunktion ist.

Man konstruiert also die Eigenfunktion des Moleküls durch Superposition der Eigenlösungen der isoliert gedachten Gruppen unter der Annahme, daß die Störungen klein sind, und geht in jedem Fall vom Grundzustand aus. Die Lösung des Benzolproblems wird dementsprechend mit Hilfe der Störungsrechnung ausgeführt, wobei die Heitler-Londonsche und die Blochsche Methode verwandt werden.

Die Resultate der Berechnungen von HÜCKEL und mir stimmen in mancher Beziehung überein: So ergeben beide abgeschlossene Systeme für 6 und 10 B-Elektronen (siehe Kapitel V), was für unsere Betrachtungen der K.K. sehr wichtig ist. Doch unterscheiden sie sich darin, daß bei HÜCKEL die Ringebene des Benzols eine Knotenebene ist, beim einfachen Kastenmodell dagegen nicht. Die formale Begründung im Falle des einfachen Modells liegt darin, daß ja zur Voraussetzung gemacht wurde, daß das Potential im Innern als konstant betrachtet werden dürfe; somit ist die Potentialfunktion der B-Elektronen eine andere als die der A-Elektronen; für erstere gilt $V = \text{const}$, für letztere $V \sim 1/r$. Daher gehören die Wellenfunktionen der A- und B-Elektronen zwei verschiedenen SCHRÖDINGER-Gleichungen an, die nicht zu Orthogonalitätsbeziehungen führen, die die Annahme einer Knotenebene in der Ringebene notwendig machen. Bekanntlich wird die Orthogonalitätsforderung im SOMMERFELDschen Modell ebenfalls nicht berücksichtigt. Dies ist auch hier eine Folge der Forderung $V = \text{const} = 0$. In einzelnen Fällen, nämlich bei den Alkalimetallen, hat sich in der Tat zeigen lassen[1]), daß der nicht konstante Teil des Potentials einen sehr kleinen Einfluß auf bestimmte physikalische Eigenschaften hat, so daß der Ansatz $V = \text{const}$ berechtigt ist. Ähnliche Verhältnisse liegen offenbar auch hier vor. Es wird gegenwärtig geprüft, ob es möglich ist, auf einfache Weise der Orthogonalitätsforderung Rechnung zu tragen.

Ein weiterer, wesentlicher Unterschied zwischen dem HÜCKELschen und dem vorliegenden Modell ist der, daß das letztere für Mesomeriebetrachtungen keinen Raum bietet, da keine verschiedenen Formelbilder zu berücksichtigen sind. Die Zahl dieser Formelbilder oder kanonischen Strukturen[2]) wächst bei dem HÜCKELschen Modell außerordentlich stark mit der Zunahme der B-Elektronen; sei deren Zahl $2\,n$, so ist die Zahl der Formelbilder Z gegeben durch die Gleichung:

$$Z = \frac{2\,n!}{n!\,(n+1)!}.$$

Im Falle des Benzols ergeben sich 5, des Naphthalins 42, des Anthracens 429 Formelbilder, zwischen denen Resonanz auftreten soll, so daß die rechnerische Durchführung der Methode bei den höheren Aromaten praktisch unmöglich wird.

[1]) N. F. MOTT und H. JONES, Properties of metals and alloys, 1936. S. 51.
[2]) L. PAULING und G. WHELAND, J. chem. Physics **1** (1933) 362.

Wie Eucken ausgeführt hat[1]), ist die von Pauling und Sherman ermittelte Resonanzenergie[2]) sehr klein im Verhältnis zur gesamten Bindungsenergie der Molekel; sie kann daher für das Zustandekommen der chemischen Bindung in den Aromaten nicht als maßgebend angesehen werden[1]).

Die Grundlage der folgenden Überlegungen bildet die rechnerische Ermittlung der Dichte und des Energiespektrums der B-Elektronen beim Benzol mit Hilfe des Kastenmodells und seine Auswertung durch die Schrödinger-Gleichung, wobei die B-Elektronen wie in der Elektronentheorie der Metalle als Gas betrachtet werden. Dies ist zur Zeit die einfachste und bequemste Rechenmethode.

Sie liefert schon in der ersten Näherung beim Benzol eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung, indem sie die Reaktionsträgheit des Benzols, seinen Diamagnetismus, seine Farblosigkeit, die Lage und Form seiner Elektronenbande im nahen Ultraviolett richtig wiedergibt, die Rotverschiebung bei den Substitutionsprodukten richtig beschreibt und so die Voraussetzung für die Charakterisierung der K.K. liefert. Berechnungen der Dichteverteilung und des Energiespektrums von aromatischen Kohlenwasserstoffen sind bisher noch nicht ausgeführt worden.

Das exakte Kastenmodell hat nicht nur die richtigen Orthogonalitätsbeziehungen zu liefern, sondern auch die Endlichkeit des Wandpotentials, das die höheren Energieniveaus beeinflußt, und die Wechselwirkung der Ladungen zu berücksichtigen. Diese Arbeiten sind im Gang. Mit Rücksicht auf die gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen, die bereits die erste Näherung für die Werte der unteren Niveaus liefert, ist zu erwarten, daß die Rechnungen auch hier die Übereinstimmung mit der Erfahrung bringen werden.

Es ist offensichtlich, daß das Kastenmodell berufen ist, in der Theorie der organischen Verbindungen eine wichtige Rolle zu spielen, denn es verbindet mit dem Vorzug der Anschaulichkeit den einer relativ einfachen Näherungsrechnung, die im allgemeinen eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment liefert.

Die Methode ist einer vielfachen Anwendung fähig und wird sicherlich auch in anderen Körperklassen, die B-Elektronen ent-

---

1) A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, I. 1938. S. 394.

2) L. Pauling und G. Wheland, J. chem. Physics 1 (1933) 606.

halten, wie z. B. dem Chlorophyll und damit bei dem wichtigen Assimilationsprozeß, die Bedeutung der Substituenten von einer ganz neuen Seite zeigen und zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus beitragen.

II. Verteilung der Dichte der *B*-Elektronen in einfachen Aromaten. Einfluß der Substituenten, Rotverschiebung.

Der für das flächenhaft gebaute Benzol gegebene „Kasten" ist, wie bereits früher ausgeführt wurde[1]), der flache, gerade Zylinder, der den Ring der 6 Kohlenstoffatome einschließt, dessen Achse senkrecht auf der Ebene des Kohlenstoffringes steht und durch dessen Mittelpunkt geht. Die Kastenwände werden in radialer Richtung durch die zwischen den Rümpfen lokalisierten Haufen der *A*-Elektronen gebildet, denen infolge des Nullpunktsdruckes eine gewisse Undurchdringlichkeit zukommt; sie bilden eine in sich zurücklaufende Zickzacklinie, über die zum Kreise gemittelt wird. Die Zylinderhöhe ist durch den doppelten Wirkungsradius gegeben.

Die SCHRÖDINGER-Gleichung in Zylinderkoordinaten für $V = \text{const} = 0$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial \psi}{\partial \varrho} + \frac{1}{\varrho^2}\frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} W \cdot \psi = 0$$

liefert uns die ψ-Funktionen der *B*-Elektronen; nach der Trennung der Variabeln mit Hilfe des Ansatzes:

$$\psi = R(\varrho)\,\Phi(\varphi)\,H(z)$$

erhält man die für die radiale Verteilung maßgebende Funktion $R_{l,p}$

$$R_{l,p} = k_{l,p} J(n_{l,p} \cdot \varrho / r_0), \tag{4}$$

wo J_l die BESSEL-Funktion vom Zeiger l, $n_{l,p}$ deren p-te Nullstelle, ϱ der radiale Abstand ist. Der Verlauf der mit dem Normierungsfaktor k_3 der Φ-Funktion ($k_3 = 1/\sqrt{2\pi}$ bzw. $1/\sqrt{\pi}$) multiplizierten Wellenfunktionen R_{01}, R_{11}, R_{02}, ist bereits mitgeteilt worden. Durch Quadrieren erhält man die Dichtefunktionen. Die Superposition $R_{01}^2/2\pi + R_{11}^2/\pi$ liefert die radiale Verteilung im Benzol; die *B*-Elektronen befinden sich hiernach zum größten Teil innerhalb des Kreises der *C*-Atome und bilden dort einen ringförmigen Haufen; sie sind also vor Angriffen von außen geschützt, und dies ist die Deutung des aromatischen Charakters.

---

[1]) O. SCHMIDT, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 71.

Durch Anwendung des Virialsatzes[1]), Benutzung des Wertes des Ionisationspotentials des Benzols $I = 9{\cdot}6$ eV und durch den Ansatz: Kastenhöhe $c =$ doppelter Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms $= 3{\cdot}17$ Å erhält man unter der Voraussetzung konstanten Kastenpotentials und unendlich hoher und steiler Kastenwände mit Hilfe der SCHRÖDINGER-Gleichung den Wert für die Gesamtenergie W:

$$W = \frac{h^2}{8m}\left[\left(\frac{n_{l,p}}{r_0}\right)^2 + \left(\frac{q}{c}\right)^2\right],$$

wo q die axiale Quantenzahl, r_0 der Radius des Zylinders, c seine Höhe ist; die Quantenzahlen p und q laufen von 1, l von 0 an. Für den Radius wird der Wert erhalten:

$$r_0 = 2{\cdot}35\ \text{Å},$$

in guter Übereinstimmung mit dem zu erwartenden; dieser liegt den folgenden Berechnungen zugrunde.

In dem ersten nicht entarteten Energieniveau 011 sind 2, in dem zweiten zweifach entarteten 111 sind 4, im ganzen also in 011 und 111 6 B-Elektronen untergebracht (Fig. 1). Da das nächste Niveau 012 5·02 eV höher liegt, so bilden die 6 B-Elektronen des Benzols ein abgeschlossenes System, das seinen Diamagnetismus erklärt.

Fig. 1. Potentialmulde für die 6 B-Elektronen im Benzol.

Der Niveaudifferenz von 5·02 eV entspricht eine Absorption im nahen Ultraviolett mit $\lambda = 2461$ Å; in der Tat liegt ungefähr hier die Mitte des Schwerpunktes einer Bande mit 4 großen und 4 kleinen nahe beieinander liegenden Maximas[2]); zwischen den Niveaus 012 und 111 haben wir infolge der Aufspaltung im ganzen acht Übergangsmöglichkeiten.

Auch die zweite Absorptionsbande im Ultraviolett bei etwa 2000 Å gibt das Modell bei Berücksichtigung der Endlichkeit des Wandpotentials voraussichtlich richtig wieder. Die Rechnungen werden später gegeben.

Das Hinaufheben des B-Elektrons von 111, dem obersten Niveau des Grundzustandes, auf das Niveau 012 der ersten Anregung bedeutet

[1]) Dieser besagt, daß für ein System von Teilchen, zwischen denen COULOMBsche Kräfte bestehen, die mittlere potentielle Energie gleich der doppelten mittleren kinetischen mit umgekehrtem Vorzeichen ist. [2]) K. L. WOLF und O. STRASSER, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 389.

Verschiebung der Elektronendichte in der Richtung der Zylinderachse, also nach den kreisförmigen Begrenzungsflächen des Zylinders; an diesen beginnt also der chemische Angriff und nicht etwa in radialer Richtung, wie man erwarten sollte. Beim Graphit liegen, wie aus den Arbeiten von RUFF[1]), HOFMANN[2]) u. a. hervorgeht, offenbar analoge Verhältnisse vor; der Sauerstoff greift hier senkrecht zur Basisebene an, um beim vorsichtigen Erhitzen des zunächst gebildeten „Graphitoxydes" im Vakuum zum Rande zu wandern und dann das Gitter unter CO- und CO_2-Bildung abzubauen.

Die Anregungsenergie von rund 5 eV beim Benzol ist beträchtlich; es ist bemerkenswert, daß alle Reaktionen, die Benzol bei mäßigen Temperaturen eingeht, wie die Chlorierung, Nitrierung, Sulfierung und die katalytische Hydrierung mit elektronenaffinen Partnern erfolgen; denn Chlor, die Sauerstoffsäuren von Stickstoff und Schwefel[3]), besonders aber die hydrierungskatalytisch wirksamen Metalle[4]) besitzen eine beträchtliche Elektronenaffinität. Offenbar wird durch diese Elektronenaffinität des Reaktionsteilnehmers die Arbeit für das Hinaufheben des Elektrons von dem Niveau 111 auf 012 verringert.

Es erhebt sich nun die Frage, was geschieht, wenn man den Kastenraum verkleinert; eine solche Verkleinerung findet offenbar — und zwar in radialer Richtung statt, wenn der Wirkungsradius des Substituenten genügend groß ist. Die Frage nach den Folgen der Verkleinerung des den Valenzelektronen zur Verfügung stehenden Raumes spielt bekanntlich in der Elektronentheorie der Metalle und in der Theorie der hochkomprimierten Gase eine wichtige Rolle[5]). Da die Sterne, insbesondere die weißen Zwerge Kugeln solch hochkomprimierter Gase darstellen und dasselbe auch für das Innere der Planeten gilt, lassen sich diese Überlegungen auch auf die Himmelskörper anwenden[6]). SOMMERFELD und WELKER[6]) haben in dem bereits zitierten, einfachsten Fall des „eingesperrten Wasserstoffatoms" die exakte Antwort auf diese Frage gegeben:

Die ψ-Funktion des Elektrons des Wasserstoffatoms hat einen Knoten im Unendlichen. Denken wir uns das Wasserstoffatom in

---

[1]) O. RUFF, Z. Elektrochem. **44** (1938) 335. [2]) U. HOFMANN, Z. Elektrochem. **42** (1936) 504. Z. angew. Chem. **47** (1934) 37. [3]) J. FRANCK, Handb. d. Physik, Bd. XXII, 1 (1938). S. 409. [4]) O. SCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1101. [5]) A. MICHELS, J. DE BOER und A. BIJL, Physica 4 (1937) 991. [6]) A. SOMMERFELD und H. WELKER, Ann. Physik (5) **32** (1938) 855.

einen Kugelkasten mit unendlich hohen und steilen Potentialwänden eingeschlossen und verkleinern wir den Radius dieser Kugel, so steigt die Elektronendichte und damit die Nullpunktsenergie des Elektrons gemäß der FERMI-Statistik, bis bei einem Radius von 1·835 atomaren Einheiten entsprechend 0·96 Å die zusätzliche Nullpunktsenergie gleich dem Ionisationspotential, d. h. das Elektron „frei" wird; die Bindung an den Kern wird also durch die Gegenwirkung des Potentialwalles herabgesetzt; dies ist für unsere Überlegungen von wesentlicher Bedeutung.

In unserem Fall hat die Verkleinerung des Volumens des Zylinderkastens des Benzols in analoger Weise eine Erhöhung der Nullpunktsenergie aller B-Elektronen zur Folge, die sich in einer Erhöhung aller Energieniveaus äußert; sie ist jedoch, wie die Berechnung des Modelles zeigt, nicht gleichmäßig.

In der Tabelle 1 sind die Energiewerte für die Niveaus 011, 111, 012 für die Radiengrößen 2·35 bis 2·00 Å unter Beibehaltung der Zylinderhöhe 3·17 Å angegeben; in der Spalte 5 findet man die Differenzen der Energiewerte 111 bis 011, in der Spalte 7 die entsprechenden 012 bis 111; die letzte Spalte enthält die dem Sprung 012 → 111 entsprechende Wellenlänge.

Tabelle 1.
Beziehungen zwischen Radius und Energiestufen des Zylindermodells.

r_0	B-Elektr./Å²	W_{011}	W_{111}	$\Delta_{111-011}$	W_{012}	$\Delta_{012-111}$	λ
2·35	0·346	7·66	13·78	6·12	18·80	5·02	2461
2·30	0·361	7·85	14·24	6·39	19·04	4·80	2580
2·20	0·394	8·24	15·21	6·97	19·34	4·13	2990
2·10	0·433	8·69	16·40	7·71	19·86	3·46	3572
2·00	0·478	9·18	17·63	↓ 8·45	20·35	↑ 2·72	4550

Man ersieht aus der Zusammenstellung, daß die Differenzen zwischen den Niveaus sich im entgegengesetzten Sinne ändern. Während die Differenz $\Delta_{111-011}$ mit abnehmenden Volumen zunimmt, nimmt die Differenz $\Delta_{012-111}$ im gleichen Falle ab; gleichzeitig verschiebt sich, wie aus der letzten Spalte ersichtlich ist, das Maximum der zu dem Sprung $W_{012} - W_{111}$ gehörigen Absorptionsbande nach größeren Wellenlängen. Es findet also bei Verkleinerung des Zylinderradius Rotverschiebung für den Übergang 012 → 111 statt.

Alle einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind nun durch eine scharfe Kante der zu diesem Übergang gehörigen Absorptions-

bande ausgezeichnet; wir können also die Rotverschiebung dieser Kante als ein Maß der Volumverkleinerung bzw. der Dichteerhöhung der *B*-Elektronen ansehen[1]).

Die folgende Zusammenstellung gibt die Lage der Bandenkante für die einfachen Benzolderivate in mμ für log ε = 1·5 in Lösung nach fremden[2]) und eigenen[3]) Messungen:

Benzol	264·0	*o*-Xylol	279·5	1,2,4,5-Tetra-*i*-propylbenzol[3])	283·0
Toluol	273·0	*m*-Xylol	279·8	Hexamethylbenzol[3])	286·0
n-Hexylbenzol	274·5	*p*-Xylol	280·0	Hexaäthylbenzol[3])	290
		Diphenyl	300·0		

Man sieht aus der Zusammenstellung sehr deutlich, wie mit der Zahl und Art der Substituenten die Rotverschiebung wächst; bezüglich des Einflusses der Stellung ist zu sagen, daß von den drei isomeren Dimethylbenzolen das *o*-Xylol die kleinste, das *p*-Xylol die größte Rotverschiebung zeigt, doch sind die Unterschiede gering. Den Rotverschiebungen läßt sich nach Tabelle 1 eine entsprechende Verringerung der Anregungsspannung zuordnen; sie beträgt für eine Rotverschiebung von 9 mμ 0·16 eV (Toluol), für 16 mμ (*p*-Xylol) 0·3 eV, für 26 mμ (Hexaäthylbenzol) 0·46 eV, für 36 mμ (Diphenyl) 0·53 eV; die Zahlen sind natürlich Näherungswerte.

Noch stärker ist die Rotverschiebung bei den kondensierten Aromaten; es liegt die Kante der Absorptionsbande bei folgenden Wellenlängen in mμ Naphthalin 316·0, Anthracen 387·0.

III. Die Kastenmodelle für die kondensierten Aromaten.

Die Kastenmodelle für die kondensierten Aromaten können wir nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten entwickeln, die wahrscheinlich beide zum gleichen Resultat führen. Wir können erstens das ganze Molekül als einen einzigen Kasten betrachten; das ist der am nächsten liegende Gedanke; er führt, wie in Kapitel V gezeigt wird, beim Naphthalin zu guter Übereinstimmung mit der Erfahrung; doch scheitert diese Methode bei den angulären Aromaten, z. B. dem 1,2,5,6-Dibenzanthracen und -fluoren an rechnerischen Schwierigkeiten. Wir können zweitens, von dem Gedanken ausgehend, daß die

[1]) A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik 1938, S. 452. [2]) Vgl. Landolt-Börnstein, sowie K. L. Wolf und W. Herold, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 201. K. L. Wolf und O. Strasser, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 389. W. V. Mayneford und E. M. F. Roc, Proc. Roy. Soc. London **152** (1936) 299. [3]) Die Veröffentlichung der Einzelheiten erfolgt später.

Bildung einfacher, abgeschlossener Systeme angestrebt wird, die kondensierten Aromaten aus einfachen Bausteinen, nämlich abgeschlossenen Systemen von 2, 6, 10 B-Elektronen zusammensetzen, die durch A-Valenzen zusammengehalten werden. Dieses Prinzip, das der chemischen Betrachtungsweise entspricht, läßt sich in einfacher Weise fast überall durchführen. Wir bauen also die kondensierten Aromaten aus Zweier-, Sechser- (Benzolrest) und Zehnersystemen (Naphthalinrest) auf und betrachten dementsprechend das Anthracen bestehend aus zwei Benzolkernen, die durch eine Äthangruppe zusammengehalten werden (Fig. 3); der $C-C$-Abstand dieser Gruppe ist von dem normalen von 1·5 Å auf 2·84 Å vergrößert, so daß die A-Elektronen wegen ihrer schwachen Kopplung den Charakter von B-Elektronen angenommen haben. Dementsprechend betrachten wir die Mono- bzw. Dibenzanthracene als bestehend aus einem Sechser- und einem Zehnersystem bzw. zwei Zehnersystemen, die durch eine Äthangruppe zusammengehalten werden. Analog verfahren wir bei den anderen kondensierten Aromaten. Als Grundlage benutzen wir zu allen Abschätzungen den Radius des Benzolzylinders mit 2·35 Å. Für das Diphenyl ergibt sich dann eine analoge Formulierung wie beim Phenanthren der Fig. 2, in der die Kreise die Querschnitte der Zylinder vom Radius 2·35 Å darstellen, innerhalb derer die Dichteverteilung der B-Elektronen annähernd der im Benzol entspricht. Wie man aus Fig. 2 ersieht, tritt teilweise Überdeckung der beiden Zylinder ein, die zu einer gegenseitigen Verkleinerung des Zylindervolumens führt, das sich in einer Rotverschiebung von 36 mμ gegenüber Benzol (siehe oben) geltend macht.

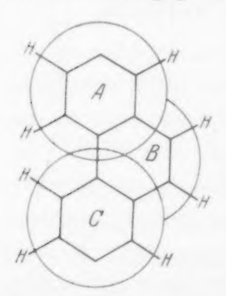


Fig. 2. Phenanthren. 2 Kreiszylinder, 14 B-Elektronen (6 + 6 + 2).
$F_B = 5$ Å².
$\varrho = 0·40$/Å².
$F_A = 17·4$.
$\varrho' = 0·37$/Å².

Die Anfügung einer Äthylengruppe in o,o-Stellung führt zum Phenanthren, die von zweien zum Pyren, dessen eigenartige Substitutionsverhältnisse, wie VOLLMANN und seine Mitarbeiter[1]) gezeigt haben, durch diese Formulierung eine einfache Deutung finden. Das Benzpyren (Fig. 5) wollen wir jedoch vom Anthracen ableiten.

Im Diphenyl, Phenanthren und Pyren liegen also Kombinationen von zwei mit 6 B-Elektronen besetzten Zylindern vor, die durch 0, 1, 2 Äthylengruppen substituiert sind (Fig. 2). Der Äthylen-

[1]) H. VOLLMANN, H. BECKER und M. CORELL, Liebigs Ann. Chem. **531** (1937) 1.

gruppe ist normalerweise entsprechend ihrer Form das Modell eines flachen elliptischen Zylinders zuzuweisen, der hier durch die benachbarten Zylinderräume stark eingeengt wird, die ihrerseits durch diese Substituenten eine Verkleinerung erfahren. Dementsprechend steigt die Rotverschiebung von Diphenyl zum Pyren für die Bandenkante um 51 mμ:

Diphenyl 300·0; Pyren 351·0.

Ganz besonders deutlich liegen die Verhältnisse beim Anthracen. Hier zeigt zunächst die Fig. 3, daß die beiden Benzolzylinder einander nahekommen, aber sich nicht berühren; es sind also auch hier zwei abgeschlossene Systeme von 6 B-Elektronen vorhanden, an denen sich als gemeinsame Substituenten die beiden CH-Gruppen befinden. Mißt man die beiden Figuren 2, Phenanthren, und 3, Anthracen, aus, so zeigt sich, daß die mittlere Elektronendichte im Raume B in 2 0·40/Å², in 3 0·44/Å² beträgt, also höher ist als im Benzol. Diese Zahlen sind natürlich nur als Näherungswerte zu betrachten. Bekanntlich sind gerade diese Stellen hoher Elektronendichte durch große chemische Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet.

Fig. 3. Anthracen. 2 Kreiszylinder, 14 B-Elektronen (6 + 6 + 2). $F_B = 4{\cdot}7$ Å². $\varrho' = 0{\cdot}44$/Å².

Diese Folgerungen für die Dichteverteilung der B-Elektronen im Anthracen finden durch die röntgenographische Untersuchung von Robertson ihre Bestätigung, auf die bereits früher hingewiesen wurde[1]).

Als letzten Typ haben wir noch das Naphthalin zu besprechen, in dem eine Abtrennung eines Benzolkernes nicht möglich ist, da beide Kerne vollkommen gleichwertig sind; auf jeden von beiden entfallen 5 B-Elektronen, die sich nicht in einem abgeschlossenen System unterbringen lassen, da dieses durch eine gerade Zahl von B-Elektronen gekennzeichnet ist. Somit bilden diese beiden Kerne ein System von 10 B-Elektronen, dessen Form annähernd durch einen elliptischen Zylinder wiedergegeben wird. Die zwischen den beiden meso-Kohlenstoffatomen befindliche einfache Bindung stellt eine Potentialschwelle dar, die für die unteren Niveaus

[1]) O. Schmidt, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 79.

nur solche ψ-Funktionen ermöglicht, die dort einen Knoten haben. Die mittlere Dichte ist im Naphthalin mit 0·37 B-Elektronen/Å² etwas höher als im Benzol (vgl. Kapitel V).

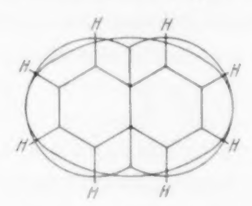


Fig. 4. Naphthalin.
Elliptischer Zylinder. 10 B-Elektronen.
$F_{\text{Naphth.}} = 26{\cdot}9$ Å². $\varrho' = 0{\cdot}37$/Å².
Im Benzol: $F_{Be} = 17{\cdot}6$. $\varrho' = 0{\cdot}35$/Å².

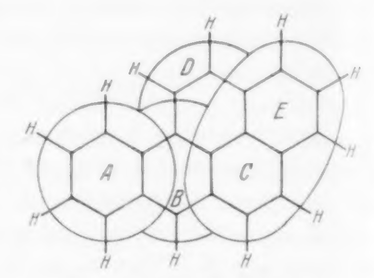


Fig. 5. 3, 4-Benzpyren.

Bisher haben wir die Potentialwände unserer Zylinder als unendlich hoch und steil betrachtet. Sie sind aber endlich hoch. Das hat zur Folge, daß der Verlauf der Wellenfunktionen etwas modifiziert wird, wie Fig. 6 zeigt[1]). Die Wellenfunktion ist also am Kastenrande nicht = 0, sondern greift über den Kastenrand hinaus, so daß in unmittelbarer Nähe des Randes die Elektronendichte nicht vernachlässigbar klein ist, sondern noch einen Beitrag zur Dichte des Nachbarraumes liefert, um so mehr, je größer bei gleicher Höhe der Potentialwand die Dichte im Eigenraum ist. Man wird daher erwarten, daß ein Naphthalinkern die Dichte im Nebenraum stärker erhöht als ein Benzolkern, was mit den Erfahrungen bei den K.K. übereinstimmt.

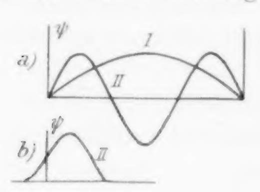


Fig. 6. Verlauf verschiedener ψ-Funktionen a) bei unendlich, b) bei endlich hohem Kasten potential; hier ist nur der Verlauf an der linken Kastenwand gezeichnet.

IV. Die Charakterisierung der Krebs erzeugenden Aromaten.

Nunmehr haben wir alle Unterlagen, um die K.K. zu charakterisieren. Wir wollen zeigen, daß die K.K. *insbesondere durch eine hohe Dichte von B-Elektronen an solchen Stellen des Moleküls ausgezeichnet sind, deren schon anfänglich hohe Dichte durch Substitution weiter erhöht ist.* Hohe Dichte

[1]) N. F. Matt und H. Jones, Theory of properties of metals and alloys. Oxford 1936. S. 52.

bedeutet aber nach den bisherigen Ausführungen hohe Nullpunktsenergie, niedrige Anregungs- bzw. Aktivierungsenergie. Die aktiven Stellen des K.K. finden sich stets in den durch besonders hohe Elektronendichte gekennzeichneten Zweiergruppen des kondensierten Systems; die meisten K.K. besitzen eine, das Benzpyren zwei dieser Gruppen; die Krebskohlenwasserstoffe sind meist ungefärbt oder nur schwach gefärbt; viele zeigen in Lösung Fluorescenzerscheinungen.

Es sei zunächst eine kurze Übersicht über die bisherigen physiologischen Ergebnisse bei den K.K. gegeben.

Durch die Arbeiten zahlreicher, besonders englischer und amerikanischer Forscher wie KENNAWAY[1]), COOK[2]), FIESER[3]) ist bekannt, daß es eine ganze Anzahl von aromatischen Kohlenwasserstoffen gibt, mit deren Hilfe man mit Sicherheit Krebs erzeugen kann. Durch die Einwirkung dieser Stoffe auf die Haut der Versuchstiere entstehen Karzinome, subkutane Injektion führt zu Sarkomen; die erzeugten Tumoren zeigen alle Kennzeichen der Bösartigkeit; sie können von einem Tier auf das andere übertragen werden[4]).

Von den zahlreichen untersuchten aromatischen Kohlenwasserstoffen haben sich nur relativ wenige als krebserregend erwiesen. Wie bei den meisten physiologisch wirksamen organischen Substanzen, den Hormonen, dem Germanin und vielen anderen, zeigt sich auch hier die Erscheinung, daß die Wirksamkeit an ganz bestimmte Konfigurationen geknüpft ist und daß man durch scheinbar geringfügige Veränderungen im Molekül, wie die Verschiebung von Substituenten, ihre Änderung oder ihr Fehlen, die Aktivität des K.K. wesentlich beeinflussen und unter Umständen zum Verschwinden bringen kann.

Alle Beobachter stimmen nun darin überein, daß bei genügender Hydrierung die kanzerogenen Wirkungen des K.K. aufhören; sie sind also an die Anwesenheit von B-Elektronen geknüpft, die ja mit der Hydrierung verschwinden. Nach COOK besitzt insbesondere das an den beiden Mesokohlenstoffatomen hydrierte 1, 2, 5, 6-

[1]) E. L. KENNAWAY und J. HIEGER, Brit. M. J. **1** (1930) 1044. E. L. KENNAWAY und N. M. KENNAWAY, Acta International Union Against Cancer **2** (1937) 101.
[2]) J. V. COOK, zahlreiche Veröffentlichungen, vgl. insbesondere Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **69** (1936) 38.
[3]) L. F. FIESER, zahlreiche Veröffentlichungen, insbesondere Amer. J. Cancer **34** (1938) 37.
[4]) A. BUTENANDT, Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Krebskrankheiten. S. 75 ff.

Dibenzanthracen (Tabelle 2; 3e, 5c) eine sehr geringe kanzerogene Wirkung; es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Rest von Aktivität auf einer geringfügigen Dehydrierung der Dihydroverbindung im Organismus beruht.

Die folgende Tabelle gibt eine gekürzte Übersicht über die bisherigen Ergebnisse. Die Zahl der Kreuzchen der Tabelle gibt die Größe der Aktivität nach den Angaben von Fieser[1]) und Cook[2]) wieder. Die römischen Ziffern hinter den Namen geben die Formeln in Fig. 7 an. Der aromatische Charakter der Kerne ist durch eingesetzte Punkte angedeutet, die natürlich nichts über die Position der *B*-Elektronen besagen.

I — 1, 2-Cyclopenteno-5, 10-aceanthren.

II — 1, 2, 5, 6-Dibenzfluoren.

III — 1′, 9-Methylen-1, 2, 5, 6-Dibenzanthracen.

IV — 5, 10-Ace-1, 2-benzanthracen (Cholanthren).

V — 3, 4-Benzpyren.

VI — 1, 2, 7, 8-Dibenzanthracen.

Fig. 7.

[1]) L. F. Fieser, zahlreiche Veröffentlichungen, insbesondere Amer. J. Cancer **34** (1938) 37. [2]) J. V. Cook, zahlreiche Veröffentlichungen, vgl. insbesondere Ber. dtsch. chem. Ges. (A) **69** (1936) 38.

Tabelle 2. Aktivität krebserregender Kohlenwasserstoffe.
(Hierzu Fig. 7.)

1a.	3,4-Benzpyren (Fig. 7. V)	++++
1b.	6-Methylcholanthren	++++
1c.	5,10-Ace-1,2-benzanthracen (Cholanthren) (Fig. 7. IV), 4,10-Ace-1,2-benzanthracen, 8,9-Ace-1,2-benzanthracen	++++
2a.	4,10-Ace-1,2-benzanthracen	+++
2b.	10-Methyl-1,2-benzanthracen	+++
2c.	5,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen	+++
2d.	2-Methyl-3,4-benzphenanthren	+++
3a.	10-Äthyl-1,2-benzanthracen	++
3b.	5-Methyl-1,2-benzanthracen	++
3c.	9-Methyl-1,2-benzanthracen	++
3d.	8,9-Ace-1,2-benzanthracen	++
3e.	1,2,5,6-Dibenzanthracen	++
4a.	3,4-Benzphenanthren	+
4b.	1,2,5,6-Dibenzfluoren (Fig. 7. II)	+
4c.	1′,9-Methylen-1,2,5,6-dibenzanthracen (Fig. 7. III)	+
4d.	1,2-Cyclopenteno-5,10-aceanthren (Fig. 7. I)	+
4e.	1,2,7,8-Dibenzanthracen (Fig. 7. VI)	+
5a.	10-*i*-Propyl-1,2-benzanthracen	0
5b.	10-*n*-Butyl-1,2-benzanthracen	0
5c.	9,10-Dihydro-1,2,5,6-dibenzanthracen	~0

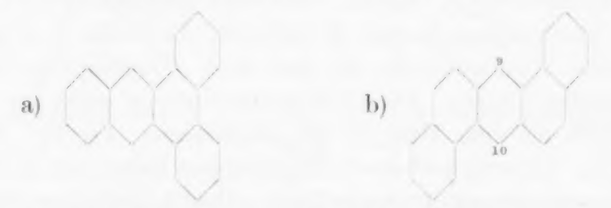
Fast alle wirksamen K.K. enthalten die Anthracengruppierung: Es sind Substitutions- und Kondensationsprodukte des Anthracens, in denen der Raum *B* des Anthracens, der schon an und für sich eine hohe mittlere Dichte mit etwa 0·44 *B*-Elektronen pro Å² aufweist, noch substituiert ist, so daß die Elektronendichte noch weiter gesteigert wird.

Der einfachste Vertreter dieser Gruppe ist das 1,2-Cyclopenteno-5,10-aceanthren (4d), das sich vom Anthracen durch Anfügen einer Propangruppe in 1,2 und einer Äthangruppe in 5,10 ableitet. Hier ist also nicht nur die meso-Stellung 10, sondern auch die Stellung 5 durch die Ace-Gruppe besetzt, von denen die Stellung 10 sich direkt an dem bevorzugten Raume *B* befindet, die Stelle 5 in seiner unmittelbaren Nachbarschaft, so daß noch Überlappung durch den Substituenten eintritt. Die Cyclopentenogruppe wirkt als doppelter Substituent an dem Ring *C* des Anthracens (Fig. 3). Die akkumulierende Wirkung mehrerer Alkylgruppen haben wir ja bereits bei der Rotverschiebung kennengelernt. Das 1,2-Cyclopenteno-5,10-aceathren ist nur schwach aktiv. Ersetzen wir im 1,2-Cyclopenteno-5,10-aceanthren die Cyclopentenogruppe durch die Benz-

gruppe, so geht der Benzolring in den Naphthalinring unter Erhöhung der Elektronendichte über; daß diese Dichte in der Tat wesentlich höher ist, folgt aus der beträchtlichen Rotverschiebung vom *o*-Xylol zum Naphthalin. Das entsprechende 5,10-Dimethyl-1,2-benzanthracen ist von stark kanzerogener Wirkung. Von den Phenanthrenderivaten hat das 2-Methyl-3,4-benzphenanthren (2d) eine stark kanzerogene Wirkung; man sieht, daß auch hier Substitution an der im Raum *B* befindlichen $-CH=CH$-Gruppe stattgefunden hat; die Verbindung ist daher dem 10-Methyl-1,2-benzanthracen zu vergleichen und hat in der Tat ungefähr die gleiche Wirksamkeit.

Sehr lehrreich ist die Abnahme der Aktivität mit vergrößerter Sperrigkeit bei der Substitution in 9 oder 10 (vgl. 2b, 3a, 5a, 5b). Diese vergrößerte Raumerfüllung bewirkt offenbar, daß der K.K. nicht mehr nahe genug an das zu erregende Fremdmolekül oder, wenn wir die Zelle als Riesenmolekül betrachten, an die Zelle selbst herankommen kann. Da nun die zwischenmolekularen Kräfte sehr rasch mit der Entfernung abnehmen, so ist der Abfall in obiger Reihe verständlich. Im 1,2,5,6-Dibenzanthracen, das eine mäßige Wirkung zeigt, haben wir keinen Substituenten in 9, 10; hier wird die Dichteerhöhung im Raum *B* durch die erhöhte Dichte der beiden Naphthalinkerne bewirkt.

Auf sterische Hinderung ist offenbar auch das Verschwinden der Aktivität von 8,9-Ace-1,2-benzanthracen bei Einführung einer Methylgruppe in die Nachbarstellung 7 zurückzuführen. Man wird erwarten, daß diese wegen der Nachbarstellung der Acegruppe, die ihrerseits wieder der 1,2-Benzgruppe benachbart ist, aus der Ringebene herausgedrängt wird. Die Notwendigkeit der Anwesenheit der durch besonders hohe Dichte der *B*-Elektronen gekennzeichneten Räume der Zweiergruppen im System des kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffes zeigt sehr schön die Inaktivität des 1,2,3,4-Dibenzanthracens (a)



gegenüber der mäßigen Aktivität des 1,2,5,6-Dibenzanthracens (b). Man sieht sofort, daß die einzig mögliche Aufteilung von (a), die in

einem Naphthalinrest (Zehnergruppe) und zwei Benzolreste (Sechsergruppe) ist, die keine Zweiergruppen mehr übrig läßt, während die Aufteilung von (b) nur so erfolgen kann, daß zwei Zehnergruppen und eine Zweiergruppe entstehen[1]).

Die krebserregende Wirkung ist nicht auf die reinen Kohlenwasserstoffe beschränkt, auch die stickstoffhaltigen Verbindungen zeigen zum Teil eine solche, wenn auch schwächere Wirkung[2]). Der Ersatz des Anthracenrestes durch den Acridinrest setzt die Aktivität herab, der durch den Phenazinrest bringt sie zum Verschwinden. Da der Stickstoff andere Valenzverhältnisse zeigt als der Kohlenstoff, indem er neben homoiopolarer Valenzbetätigung auch solche heteropolarer Art zeigt, war von vornherein mit Differenzen zu rechnen. So ist das 1,2,5,6-Dibenzanthracen ein mäßig aktiver K.K. und das 1,2,7,8-Dibenzanthracen nur sehr schwach aktiv; ersetzt man in ihnen die 10 $C-H$-Gruppe durch ein Stickstoffatom, so geht die Aktivität stark zurück, die betreffenden K.K. erzeugen Tumoren erst nach einer sehr langen Latenzzeit. In diesen Stickstoff enthaltenden Verbindungen steigt aber die Aktivität im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen in umgekehrter Reihenfolge, denn 3,4,5,6-Dibenzacridin erwies sich als wirksamer als die 1,2,5,6-Verbindung[3]).

Wie Hückel beim Pyrrol ausgeführt hat[4]), besitzt der Stickstoff auch die Fähigkeit, negative Ionen zu bilden, d. h. er besitzt in aromatischen Systemen Elektronenaffinität; diese wirkt in entgegengesetztem Sinne wie eine Volumenverkleinerung, indem sie die Elektronendichte in den bevorzugten Räumen erniedrigt zugunsten einer Dichteerhöhung an den elektronenaffinen Atomen oder Substituenten. Die Elektronenaffinität wirkt gewissermaßen wie eine Erhöhung der Kernladung. In dieses Kapitel gehört die starke Verringerung der kanzerogenen Eigenschaften der K.K. durch Einführung

[1]) Auf diese Deutung machte Herr Dr. Barkow vom K.W.I. für Biochemie in der Diskussion meines Vortrages an diesem Institut aufmerksam. Das Dibenzfluoren (Fig. 7 II) besitzt ebenfalls keine Zweiergruppe; dementsprechend ist seine kanzerogene Wirkung sehr gering; es scheint, daß durch die große Nachbarschaft der beiden Naphthalinreste in dem Raum des Fünferringes eine Elektronendichte hervorgerufen wird, die gerade noch zu schwachen kanzerogenen Wirkungen ausreicht. [2]) Sie wird vergrößert durch einen Gehalt der stickstoffhaltigen Gruppe an B-Elektronen; besonders stark wirkt die Azogruppe: o-Amidoazotoluol und sein Azofarbstoff mit β-Naphthol wirken kanzerogen; letzterer trotz der Anwesenheit der Hydroxyl- bzw. Ketogruppe. [3]) J. W. Cook, loc. cit., S. 42. [4]) E. Hückel, loc. cit.

„funktionaler" sauerstoffhaltiger Gruppen, wie sie durch die Arbeiten von FIESER und COOK bekannt geworden ist. Sauerstoff gehört bekanntlich zu den stark elektronenaffinen Substanzen. Auch die Einführung von Chlor scheint eine Verminderung der Aktivität zu bewirken.

Fassen wir das Ergebnis der Untersuchung bei den K.K. kurz zusammen, so hat sich gezeigt, daß die K.K. durch eine hohe Dichte der B-Elektronen an solchen Stellen des Moleküls charakterisiert sind, deren schon anfänglich hohe Dichte durch Substitution weiter erhöht ist. Dies sind die aktiven Stellen des K.K. Sie sind auch vielfach die Orte chemischen Angriffs bei der Oxydation mit Bleitetraacetat, der Kupplung mit Diazoverbindungen, der Kondensation mit Maleinsäureanhydrid[1]). Es ist offenbar notwendig, daß diese Stellen nahe an die zu infizierenden Zellen herankommen, da die zwischenmolekularen Kräfte sehr rasch mit der Entfernung abnehmen. Infolgedessen verringern sperrige Substituenten in der Nähe der bevorzugten Räume die kanzerogene Wirkung; elektronenaffine Atome im Molekül verringern gleichfalls diese Wirkung durch Heruntersetzung der Elektronendichte im Raum und der Beweglichkeit der B-Elektronen. Auch eine genügende Diffusionsfähigkeit ist nötig, so daß z. B. der Graphit unwirksam ist. Der K.K. ist also durch die Überschreitung eines Schwellenwertes der Dichte der B-Elektronen an bestimmten, aktiven, zugänglichen Stellen bei gleichzeitiger Diffusionsfähigkeit charakterisiert; dieser liegt bei einer mittleren Dichte von etwa 0·44 B-Elektronen pro Å².

Räume, in denen die B-Elektronen eine besonders hohe Dichte und damit eine besonders hohe Nullpunktsenergie besitzen, sind auch durch kleine Austrittsarbeit gemäß der RICHARDSON-Gleichung charakterisiert, da diese nach der SOMMERFELDschen Definition

$$w = W - \varepsilon^*$$

um so kleiner ist, je größer die maximale kinetische Energie ε^* der Elektronen ist. Hier ist W die wahre Austrittsarbeit. Auch die Anregung wird dadurch erleichtert, wie wir oben gesehen haben. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß das Anthracen in Lösung leicht ionisierbar ist, was ebenfalls auf kleine Austrittsarbeit im Raum B hinweist.

[1]) L. F. FIESER, loc. cit.

Der flache Bau des K.K. wirkt günstig auf die Adsorption. Der K.K. spielt offenbar die Rolle eines Katalysators, dessen Aktivität auf der Elektronenaffinität seines angeregten oder ionisierten Zustandes beruht[1]).

Die bisher aufgefundenen wirksamen K.K. gehören alle zu einem und demselben Typ, der folgendermaßen charakterisiert ist: Es sind relativ beständige, aromatische Kohlenwasserstoffe von ausgesprochen flachem Bau, die mindestens drei aromatische Kerne enthalten, die sich so aufteilen lassen, daß mindestens eine Zweiergruppe mit beweglichen Valenzelektronen vorhanden ist. In dieser Zweiergruppe ist die Dichte der *B*-Elektronen besonders hoch. Elektronendichte und kanzerogene Wirkung gehen anscheinend so lange parallel, als die Beständigkeit des K.K. gewährleistet ist. Sehr wesentlich für das Zustandekommen der kanzerogenen Wirkung ist die Länge der Zeit. Von den Krebskohlenwasserstoffen geht offenbar ein Dauerreiz auf die Zelle aus, der meist erst nach wochenlanger Einwirkung zum Erfolg führt. Hierfür ist naturgemäß eine entsprechende Beständigkeit des K.K. gegenüber den Einfüssen des Organismus, insbesondere gegenüber Oxydationswirkungen erforderlich.

Man kann auf Grund obiger Überlegungen und der Doppelbindungs-(Spaltungs-)Regel[2]) die Krebserzeugung mit Hilfe der K.K. auf die Spaltung und Umwandlung des Zelleiweißes zurückführen, die diese einleiten, also den K.K. eine ähnliche Funktion wie den Vira zuschreiben. Auf diese Deutung soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

V. Mathematischer Anhang.

(Bearbeitet von Herrn Dipl.-Ing. Heini Schmidt.)

Die Dichteverteilung und das Energiespektrum des Naphthalins.

Für das Kastenmodell machen wir die gleichen einfachen Annahmen wie früher für das Benzol: Flacher Kasten mit Wänden unendlich hohen und steilen Potentials; das Potential im Innern wird zunächst als konstant betrachtet und gleich Null gesetzt. Die für den Naphthalinkasten gegebene Form ist aus Fig. 4 ersichtlich: Sie stellt im Grundriß eine aus zwei Kreisabschnitten zusammengesetzte

[1]) Über die Elektronenaffinität von Radikalen vgl. die zahlreichen Arbeiten von N. B. Keeril, J. Amer. chem. Soc. z. B. **59** (1938) 2104. [2]) O. Schmidt, Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 337. Z. Elektrochem. **43** (1937) 853.

Figur dar, die einer Lemniscate ähnelt; ihre Fläche F ergibt sich unter Zugrundelegung von $r_0 = 2{\cdot}35$ Å zu $26{\cdot}9$ Å^2. Die Höhe des Kastens wird wie beim Benzolkasten zu 3·17 Å, ungefähr gleich dem doppelten Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms, gesetzt. Über die Lemniscate mitteln wir zur Ellipse, wie die Fig. 4 zeigt. Die Wellenfunktionen eines elliptischen Zylinders stellen MATHIEU-Funktionen dar, die bisher noch nicht tabelliert sind. Wir ersetzen daher den elliptischen Zylinder durch einen rechteckigen, flachen Kasten von der Grundfläche 26·9 Å^2, der Länge $a = 6{\cdot}36$, der Breite $b = 4{\cdot}22$, der Höhe $c = 3{\cdot}17$ Å. Die Anwendung eines rechteckigen Kastens für das Naphthalin erscheint als eine ziemlich grobe Näherung, doch ist zu bedenken, daß der Einfluß der Form bei ähnlichen linearen Dimensionen des Kastens nicht groß ist[1]).

Die Wellenfunktionen in einem rechtwinkligen Kasten sind Sinusfunktionen; die Energie E der B-Elektronen ist durch die Gleichung gegeben:

$$E = \frac{h^2}{8m}\left[\left(\frac{n_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{n_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{n_c}{c}\right)^2\right],$$

wo n_a, n_b, n_c Quantenzahlen sind, die von Eins an laufen[2]).

Man erhält somit die Energiewerte für die Niveaus 111 usw., wie in Tabelle 3 angegeben ist.

Tabelle 3. Energiespektrum des Naphthalins für einen Kasten ohne Mittelschwelle.

Niveau	eV	Entartung bei Anwesenheit der Mittelschwelle
1 1 1	6·75	entartet mit 2 1 1
2 1 1	9·50	
1 2 1	13·10	entartet mit 2 2 1
1 1 2	18·00	entartet mit 2 1 2
2 2 1	15·80	
2 1 2	20·70	
1 2 2	24·20	entartet mit 2 2 2
3 1 1	14·20	
1 3 1	23·50	entartet mit 2 3 1
1 1 3	36·60	entartet mit 2 1 3
4 1 1	20·60	
4 2 1	26·80	

[1]) F. POCKELS, Partielle Differentialgleichung 1891, S. 167 ff. [2]) L. PAULING und E. B. WILSON, Introduction to quantum-mechanics, 1935. S. 95.

In der Mitte des Naphthalinkastens befindet sich nun eine Potentialschwelle, die durch die dort lokalisierten Haufen der *A*-Elektronen der Mesokohlenstoffatome gebildet wird; wir stellen sie durch eine endlich hohe Potentialwand dar; diese bewirkt, daß nur solche ψ-Funktionen in Wandhöhe möglich sind, die dort einen Knoten haben. Es bleiben daher nur diejenigen Eigenfunktionen und Eigenwerte unverändert, die eine gerade erste Quantenzahl besitzen, wie 211, 212, 421 usw., weil nur diese in der Mitte einen Knoten haben; hingegen werden die Zustände mit ungerader erster Quantenzahl geändert, da die zugehörigen Eigenfunktionen in der Kastenmitte ein Maximum besitzen, das durch die Potentialwand eingedrückt wird; da diese endlich hoch ist, wird sie nur die unteren Eigenwerte stärker stören; die energetisch höheren Eigenfunktionen setzen sich fast ungestört über den Wall hinweg. Das Eindrücken der Eigenfunktionen mit ungeraden ersten Quantenzahlen bewirkt ein Steigen des Eigenwertes maximal bis zum Eigenwert des „nächsten" mit Knoten in der Mitte, wobei der „nächste" derjenige ist, der in der zweiten und dritten Quantenzahl gleich, in der ersten aber um Eins höher liegt.

Es steigen also alle Eigenwerte 1.. auf die Eigenwerte 2.. und entarten mit diesen, wie in Tabelle 3 angegeben ist. Auch die Eigenwerte 3.. steigen, aber nicht bis auf 4.., sondern weniger, schätzungsweise um 1 bis 2 eV, da sie bereits in Höhe des Potentialwalles liegen. Unter Berücksichtigung der so geänderten Energiewerte erhält man das folgende Energiespektrum:

Tabelle 4.

Energiespektrum des Naphthalins für einen Kasten mit Mittelschwelle.

Niveau	eV	Besetzungszahl
{111, 211}	9·5	4
{{121, 221}	15·8	4
311}	~ 15·8	2
{411	20·6	2
{112, 212}}	20·7	4
321	~ 22·0	2

Der tiefste Zustand ist somit zweifach entartet; der nächste scheint sogar dreifach entartet zu sein, doch ist es möglich, daß er schwach aufspaltet; die folgenden Zustände 411, 112, 212 liegen

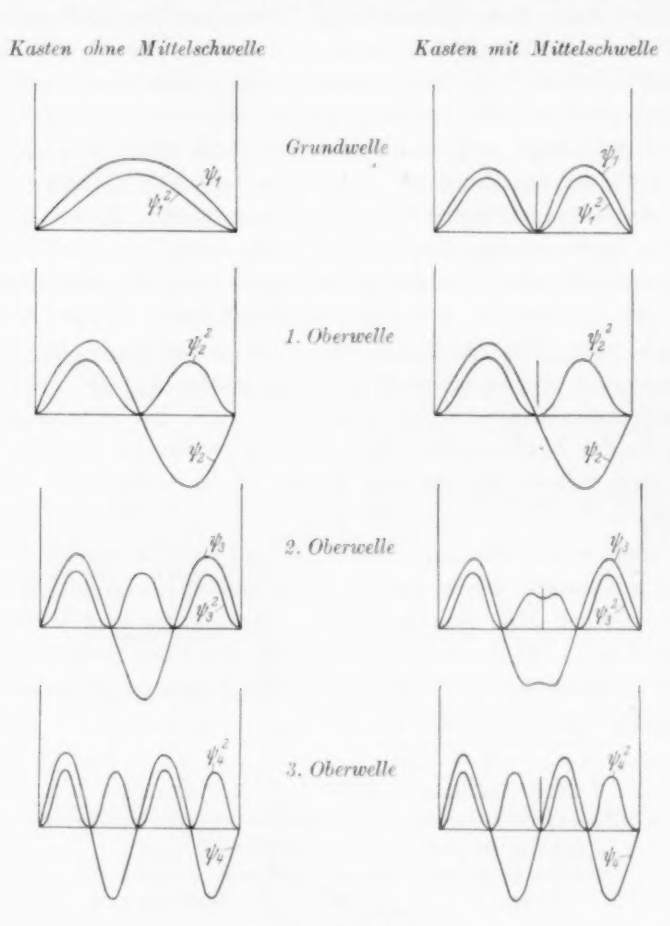


Fig. 8. Naphthalin.

sehr nahe zusammen und um etwa 4·8 eV über dem nächst vorhergehenden Niveau; sie stellen den Zustand der ersten Anregung dar; in den beiden (eventuell drei) untersten Niveaus besetzen die 10 *B*-Elektronen alle vorhandenen Plätze; das Modell gibt also die Abgeschlossenheit und den Diamagnetismus des Naphthalins richtig wieder. Die Anregungsspannung entspricht ungefähr der Lage

des Maximums der Absorptionsbande im nahen Ultraviolett (275 mμ = 4·5 eV)[1]).

Wie aus dem Energiespektrum hervorgeht, sind viele Übergänge möglich, so daß die Absorptionsbanden breit werden.

Es interessiert uns noch die Dichteverteilung der B-Elektronen im Naphthalin; sie ergibt sich durch Summierung der Dichtefunktionen, die ihrerseits durch Quadrieren der Wellenfunktionen erhalten werden. In Fig. 8 sind diese Funktionen für rechtwinklige Kasten mit und ohne Mittelschwelle angegeben; die Summation in den verschiedenen Richtungen zeigt Fig. 9. Man sieht, daß die Dichteverteilung der im Benzol analog ist: Die B-Elektronen sind in der Mitte der beiden Benzolkerne angehäuft, während die Dichte an der Potentialschwelle, also den beiden Mesokohlenstoffatomen, der Konstruktion des Modells entsprechend, naturgemäß klein ist. Eine Erhöhung der ersten Quantenzahl bedeutet Dichteverschiebung in Richtung der Kastenlänge, Erhöhung der dritten eine solche in Richtung der Höhe; bei Herstellung des sehr hoch liegenden Zustandes 321 erhält man, wenn der Ausgangszustand 311 war, eine Dichteverschiebung in Richtung der Kastenbreite.

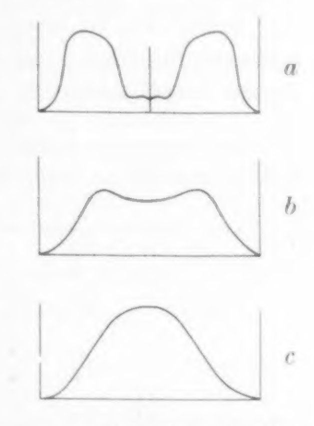
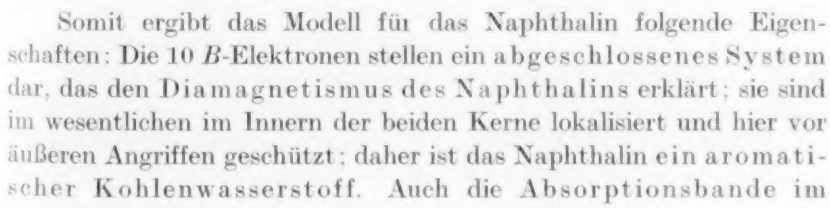


Fig. 9. Naphthalin, Dichtefunktionen $\Sigma\psi^2$.
a) in Richtung der Kastenlänge; b) in Richtung der Kastenbreite; c) in Richtung der Kastenhöhe.

Die Anhäufung von zwei Niveaus mit der Quantenzahl $n_c = 2$ im angeregten Zustand läßt erwarten, daß auch beim Naphthalin wie beim Benzol und Graphit der erste chemische Angriff in Richtung senkrecht zur Basisebene erfolgt.



Somit ergibt das Modell für das Naphthalin folgende Eigenschaften: Die 10 B-Elektronen stellen ein abgeschlossenes System dar, das den Diamagnetismus des Naphthalins erklärt; sie sind im wesentlichen im Innern der beiden Kerne lokalisiert und hier vor äußeren Angriffen geschützt; daher ist das Naphthalin ein aromatischer Kohlenwasserstoff. Auch die Absorptionsbande im

[1]) A. Radulescu, G. Ostrogovich und F. Barbulescu, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931) 2233ff.

nahen Ultraviolett und damit die Höhe der Anregungsenergie wird richtig wiedergegeben. Die Art der Dichteverteilung in der Längs- und Querrichtung zeigt, daß die α-Stellungen bei der Reaktion bevorzugt werden, wie dies ja auch tatsächlich der Fall ist; der erste Angriff erfolgt jedoch wie beim Benzol und Graphit senkrecht zur Basisfläche.

Im ganzen darf man also sagen, daß das einfache Kastenmodell viele wichtige Verhältnisse beim Naphthalin richtig beschreibt; es ist daher zu Orientierungszwecken sehr geeignet.

Herrn Dr. H. Hönl, Stuttgart, und Herrn Dipl.-Ing. Heini Schmidt, Stuttgart, bin ich für wertvolle Unterstützung zu großem Danke verpflichtet.

Ludwigshafen a. Rh., im Dezember 1938.

Über den Dampfdruck des Xenons und über eine Beziehung von Lennard-Jones, sowie die Konstanz des Verhältnisses T_e/T_k bei den Edelgasen.

Von

Klaus Clusius und **Karl Weigand.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 12. 38.)

A. Die Dampfdrucke des Xenons werden von 0° C bis zum normalen Siedepunkt hinab in einer einfachen Anordnung gemessen.

B. Nach Lennard-Jones soll bei Molekülen mit reinen van der Waalsschen Kräften das Verhältnis von der Tiefe der für die Molekularattraktion charakteristischen Potentialmulde zur kritischen Temperatur eine Konstante sein. Es wird eine Tabelle angegeben, die auf Grund der neuesten Unterlagen diese Beziehung prüft und bestätigt, wenn auch statt des theoretischen Betrages von 6·45 ein etwa 5% höherer Wert gefunden wird:

	He	*Ne*	*Ar*	*Kr*	*Xe*
$\frac{L_0 + U_0}{RT_k}$	(4·0)	6·63	$6{\cdot}76_5$	$6{\cdot}78_1$	$6{\cdot}79_8$
$\frac{T_e}{T_k}$	(0·42)	0·548	0·556	0·554	0·557

C. Ferner wird darauf hingewiesen, daß in der Reihe der Edelgase der Quotient aus Schmelz- und kritischer Temperatur eine ausgezeichnete Konstante darstellt, wie die letzte Zeile der vorstehenden Zusammenstellung zeigt.

A. Dampfdrucke des Xenons.

Kürzlich hat der eine von uns gemeinsam mit L. Staveley 10 Liter reines Xenon hergestellt, das zu Trennungsversuchen seiner Isotopen gedient hat. Wir haben die Gelegenheit benutzt, die Dampfdruckkurve des Gases von 0° C bis zum normalen Siedepunkt bei 165·1° abs. hinab zu verfolgen, zumal in diesem Temperaturgebiet bisher nur wenige Messungen vorlagen.

Die verwendete Anordnung war von großer Einfachheit, da keine Präzisionsmessungen angestrebt wurden. Sie bestand aus einem Manometer für Feinmessungen von Schäffer und Budenberg, das von 0 bis 100 kg/cm² geteilt war, und das mit einem 10 cm³ fassenden Stahlgefäß durch ein Neusilberrohr in Verbindung stand. Durch ein T-Stück konnte über ein hochvakuumdichtes Feinventil die Anordnung ausgepumpt und das Xenon eingefüllt werden. Darauf

wurde das Stahlgefäß in ein großes Dewargefäß mit gerührtem Methylalkohol getaucht, der durch festes Kohlendioxyd und flüssigen Stickstoff geeignet temperiert war.

Eichungen: Das Manometer war bei drei genau bekannten Temperaturen durch den Sättigungsdruck reinen, aus Bicarbonat durch Erhitzen bereiteten und doppelt umsublimierten Kohlendioxyds geprüft worden. Dazu dienten der Dampfdruck bei 22° C, gemessen in einem großen Wasserbad mit einem geeichten *Hg*-Thermometer, der Dampfdruck bei 0° C und der Tripelpunktsdruck, der sich sehr scharf beim Entspannen einstellte, wenn das Stahlröhrchen von einem kleinen, leeren Dewargefäß umgeben war, das zweckmäßig auf etwa −50° vorgekühlt wurde. Die Eichwerte wurden einer Arbeit von Bridgman entnommen[1]). Wie die folgende Tabelle zeigt, waren die Abweichungen systematisch und konnten leicht berücksichtigt werden.

Tabelle 1. Eichung des Manometers.

t° C		$22{\cdot}0_0$°	± 0°	$-56{\cdot}6_0$° (Tripelpunkt)
1. Sollwert	p Atm.	$59{\cdot}2_0$	$34{\cdot}4_0$	$5{\cdot}1_0$
2. Hatwert	p Atm.	$59{\cdot}9_0$	$34{\cdot}8_0$	$5{\cdot}1_0$
$p_2 - p_1$		$+0{\cdot}7_0$	$+0{\cdot}4_0$	$0{\cdot}0_0$

Die Temperaturmessung geschah in Anbetracht des Umstandes, daß wir den Druck nur auf ±0·05 Atm. genau ablesen konnten, mit einem Pentanthermometer. Dieses wurde bei 0° C in schmelzendem Eis und −79° durch Einpacken in trockenes Kohlendioxyd geeicht und bei beiden Temperaturen fehlerfrei befunden. Der absolute Eispunkt wurde zu 273·16° abs. angenommen.

Die gemessenen Dampfdrucke sind in Tabelle 2 zusammengestellt und in Fig. 1 im $\log p$, $1/T$-Diagramm eingetragen. Wie man sieht, liegen die Punkte befriedigend auf einer Geraden und schließen an den früher ermittelten Tripelpunktsdruck[2]) und den kritischen Punkt gut an. Einige ältere Werte sind ebenfalls eingezeichnet[3]).

Tabelle 2. Dampfdrucke des Xenons.

p Atm.	T°	p Atm.	T°
$0{\cdot}80_4$ *	161·4	$20{\cdot}4_1$	$244{\cdot}_5$
$3{\cdot}1_3$	$189{\cdot}_2$	$25{\cdot}1_3$	$252{\cdot}_8$
$4{\cdot}5_6$	$197{\cdot}_6$	$26{\cdot}3_3$	$254{\cdot}_7$
$8{\cdot}5_7$	$214{\cdot}_9$	$31{\cdot}4_4$	$262{\cdot}_1$
$11{\cdot}9_1$	$225{\cdot}_0$	$40{\cdot}8_9$	$273{\cdot}1_6$
$17{\cdot}0_2$	$237{\cdot}_7$	$58{\cdot}2_2$ **	$289{\cdot}_8$

* Nach Clusius-Riccoboni. ** Nach Whytlaw-Gray und Mitarbeiter.

1) P. W. Bridgman, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 1174. 2) K. Clusius und L. Riccoboni, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 81. 3) H. S. Patterson, R. S. Cripps und R. Whytlaw-Gray, Proc. Roy. Soc. London **86** (1912) 579.

Auf Grund des Theorems der übereinstimmenden Zustände sollte die reduzierte Dampfdruckgleichung eine universelle Funktion der reduzierten Zustandsgrößen sein. Im allgemeinen tritt jedoch ein individuelles Verhalten der einzelnen Gase durchaus noch hervor[1]).

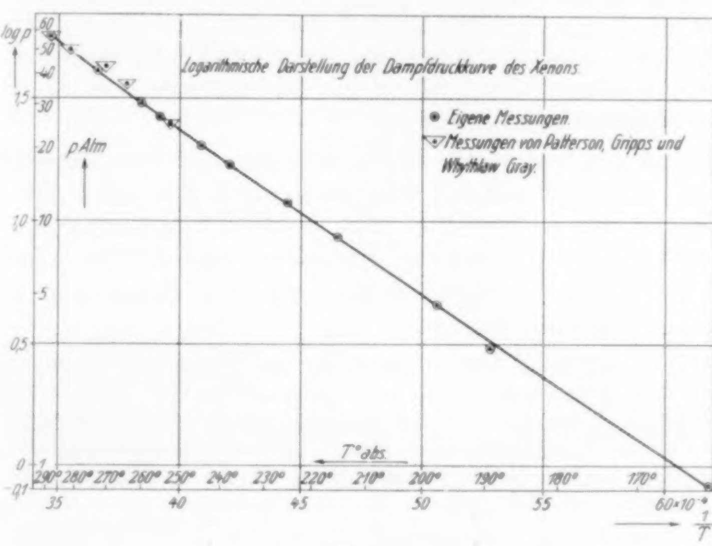


Fig. 1.

Wir haben uns überzeugt, daß auch eine Berücksichtigung der Nullpunktsenergie und eine Beschränkung auf die Reihe der Edelgase an diesem Sachverhalt nichts ändert. Offenbar ist die Unterdrückung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungs- und Molwärmen eine zu gewaltsame Vereinfachung, als daß sie ohne weiteres kompensiert werden könnte.

B. Zur Beziehung von Lennard-Jones.

Vor etwa Jahresfrist hat Lennard-Jones in einer sehr interessanten Arbeit eine Methode zur Aufstellung der Zustandsgleichung für Gase hoher Dichte angegeben[2]). Für ein zwischenmolekulares Kraftfeld, dessen Potential durch den Ansatz

$$\varphi = \lambda r^{-n} - \mu r^{-m}$$

beschrieben werden kann, soll das Verhältnis von Gesamttiefe der

[1]) Z. B. A. Eucken, Lehrbuch d. chem. Phys. 1930, 212. [2]) J. E. Lennard-Jones, Physica **4** (1937) 941. Siehe auch J. E. Lennard-Jones und A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc. London **163** (1937) 53 und **165** (1938) 1.

die Molekularattraktion darstellenden Potentialmulde zur kritischen Temperatur eine Konstante für solche Gase sein, die mit reinen VAN DER WAALSschen Kohäsionskräften ausgestattet sind. Wird $n=12$ und $m=6$ gesetzt, so ergibt sich

$$(L_0+U_0)/RT_k=6{\cdot}45,$$

wobei L_0 die Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt, U_0 die Nullpunktsenergie, $R=1{,}986$ cal die Gaskonstante und T_k die kritische Temperatur bezeichnen.

Es ist nun von vornherein zu erwarten, daß eine derartige Beziehung besonders gut bei den einatomigen Edelgasen mit abgeschlossener Achterschale gelten muß, da hier der Verlauf des atomaren Kraftfeldes bei verschiedenen Elementen sehr ähnlich sein wird. Diese Erwartung bestätigt sich durchaus. Zur Berechnung wurden folgende Unterlagen benutzt:

1. Helium: Dieses Element wurde nur der Vollständigkeit halber berücksichtigt; denn es ist zweifelhaft, ob es in Anbetracht der merkwürdigen Besonderheiten, die es im kondensierten Zustand zeigt, mit den übrigen Edelgasen ohne weiteres in eine Reihe gestellt werden kann. Die Verdampfungswärme und Atomwärme wurde Leidener Arbeiten entnommen[1]). Ferner wurde angenommen, daß die Atomwärme unterhalb 1·5° abs. einer DEBYE-Funktion mit $\Theta_D=12$ folgt.

2. Neon: Die Verdampfungswärme L_0 wurde früher von CLUSIUS[2]) berechnet; dieser Wert konnte kürzlich durch KEESOM und HAANTJES[3]) auf 0·3% bestätigt werden. Die charakteristische Temperatur Θ_D und der Schmelzpunkt wurden von CLUSIUS[4]), die kritische Temperatur von ONNES und seinen Mitarbeitern[5]) bestimmt.

3. Argon: Die Verdampfungswärme am normalen Siedepunkt wurde in unserem Laboratorium von A. FRANK neu zu 1557 ± 2 cal bestimmt; wir haben sie mit Hilfe der früher angegebenen Daten[4]) auf L_0 umgerechnet. Der Schmelzpunkt und der Θ_D-Wert wurden ebenfalls dieser Veröffentlichung entnommen. Die kritische Temperatur haben MATHIAS und CROMMELIN ermittelt[6]).

4. Krypton: Die Daten wurden aus Arbeiten des Münchener Instituts abgeleitet[7]), die kritische Temperatur wurde kürzlich in Leiden neu gemessen[8]).

---

[1]) L. J. DANA und H. K. ONNES, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 179 c. W. H. KEESOM und K. CLUSIUS, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 219 e. W. H. und A. P. KEESOM, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 221 d; daselbst auch die Temperaturen für den λ-Punkt. [2]) K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 1. [3]) W. H. KEESOM und J. HAANTJES, Physica **2** (1935) 460. [4]) K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **4** (1929) 1; **37** (1936) 459; dort siehe weitere Literatur. [5]) H. K. ONNES, C. A. CROMMELIN und P. G. CATH, Comm. Leid. 151 b. [6]) E. MATHIAS und C. A. CROMMELIN, Commun. physic. Lab. Univ. Leiden 131 a. [7]) K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **37** (1936) 459; dort siehe weitere Literatur. [8]) J. J. MEIHUIZEN und C. A. CROMMELIN, Phys. **4** (1937) 1.

5. Xenon: Die Verdampfungswärme beim normalen Siedepunkt, der Θ_D-Wert, die Schmelztemperatur und die Molwärmen sind schon früher veröffentlicht worden[1]). Mit Hilfe dieser Daten wurde der L_0-Wert berechnet. Als kritische Temperatur ist der Wert von WHYTLAW-GRAY[2]) zugrunde gelegt worden.

Die zur Durchführung der Berechnung notwendige Angabe der Nullpunktsenergie U_0 wird dadurch ermöglicht, daß $U_0 = 9/8 \cdot R\Theta_D$ gesetzt wird. Man erhält dann folgende Zusammenstellung:

Tabelle 3. Prüfung der Beziehung von LENNARD-JONES und der Konstanz von T_e/T_k.

	L_0 cal/Mol	U_0 cal/Mol	T_k	$\frac{L_0 + U_0}{RT_k}$	T_e	$\frac{T_e}{T_k}$
He	~ 14	~ 27	5·2	(4·0)	$2·1_9$*	(0·42)
Ne	448	141	44·7	6·63	$24·5_7$	0·548
Ar	1847	178	150·7	$6·76_5$	$83·8_5$	0·556
Kr	2678	141	209·4	$6·78_1$	$115·9_5$	0·554
Xe	3790	123	289·9	$6·79_8$	$161·3_1$	0·557

* Beim Helium ist der Schmelzpunkt durch den λ-Punkt ersetzt.

Man erkennt aus dem umrandeten Teil der fünften Spalte, daß zwar der spezielle Wert von 6·45 für das Verhältnis $\frac{L_0 + U_0}{RT_k}$ um etwa 5% überschritten wird, daß aber die geforderte Konstanz der Relation insbesondere bei den schweren Edelgasen abgesehen von einem geringfügigen Gang tatsächlich besteht. Die Werte für Helium sind aus den dargelegten Gründen unsicher; zudem muß bei diesem tiefsiedenden Gas die Energiequantelung in den einzelnen Zellen des Phasenraumes berücksichtigt werden, was in der ursprünglichen Ableitung von LENNARD-JONES nicht geschehen ist. Das Ergebnis ist insgesamt für die Theorie durchaus ermutigend; offenbar muß es möglich sein, durch relativ geringfügige Abänderungen derselben die Übereinstimmung mit dem Experiment weitgehend herzustellen.

C. Über die Konstanz des Verhältnisses T_e/T_k.

Schon früher hat der eine von uns bemerkt, daß bei den Edelgasen der Schmelzpunkt viel mehr als der Siedepunkt als korrespondierende Zustandsgröße zu betrachten ist[3]). Es zeigt sich in der Tat,

[1]) K. CLUSIUS und L. RICCOBONI, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 81. [2]) H. S. PATTERSON, R. S. CRIPPS und R. WHYTLAW-GRAY, Proc. Roy. Soc. London **86** (1912) 579. [3]) K. CLUSIUS, Z. physik. Chem. (B) **37** (1936) 459.

daß das in der letzten Spalte von Tabelle 3 eingetragene Verhältnis von Schmelztemperatur zu kritischer Temperatur ausgezeichnet konstant ≈ 0·555 ist. Bei anderen, zwei- und mehratomigen Gasen — selbst wenn sie isoster sind — ist eine solche Beziehung keineswegs festzustellen. Dies rührt sicher daher, daß am Schmelzpunkt die Stabilitätsbedingungen des festen Körpers gegen kleine Veränderungen und geringe räumliche Anisotropien des molekularen Kraftfeldes äußerst empfindlich sind. Nur bei den kugelsymmetrischen Edelgasen liegen auch im Kristall so einfache und für alle Gase völlig analoge Verhältnisse vor, daß die oben ausgesprochene Gesetzmäßigkeit scharf hervortritt und sogar erheblich besser als die Regel von GULDBERG und WAAGE gilt, die den Siedepunkt als korrespondierende Temperatur benutzt.

Unsere Regel läßt noch eine interessante Anwendung im Zusammenhang mit den thermischen Eigenschaften der Radiumemanation zu. Für dieses Element wurde der Schmelzpunkt zu 202° abs. ermittelt[1]). Nach der obigen Regel sollte seine kritische Temperatur $T_k = 202°/0{\cdot}555 = 364°$ abs. sein, während 378° gefunden wurde. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der außerordentlichen Schwierigkeiten, die das Arbeiten mit den winzigen, nur 0·1 mm³ betragenden Mengen Emanation mit sich bringt, durchaus noch ausreichend. Wahrscheinlich ist der Schmelzpunkt der Radiumemanation sicherer als die kritische Temperatur bestimmt, zumal er sich dem Zuge der Schmelzpunkte der homologen vorangehenden Elemente gut einfügt[2]). In diesem Falle dürfte die nach unserer Regel berechnete kritische Temperatur genauer als die unmittelbar gemessene sein.

[1]) R. WHYTLAW-GRAY und W. RAMSAY, Z. physik. Chem. **70** (1910) 116.

[2]) F. PANETH und E. RABINOWITSCH (Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 1148) gelangten unter Benutzung der älteren (falschen!) Daten für die Schmelzpunkte des *Kr* und *Xe* zur Ansicht, daß der *Ra-Em*-Schmelzpunkt **unrichtig** sei. Doch kommt man gerade unter Heranziehung der von diesen Autoren vertretenen Gesetzmäßigkeiten mit den richtigen Schmelzpunktsdaten für *Kr* und *Xe* zu der gegenteiligen Auffassung.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.
November 1938.

Bemerkung zu einigen Chemiluminescenzreaktionen des Schwefels.

Von

Erich Schröer.

(Eingegangen am 26. 9. 38.)

Eine von SAYCE beschriebene Chemiluminescenz des Schwefels, die beim Abschrecken von Schwefeldampf—Sauerstoff-Gemischen auftritt, sowie eine weitere von LACHS und PIEKILNY untersuchte Luminescenz des Schwefels, die in den gleichen Gemischen beim Durchgang von stillen Entladungen oder durch Zusatz von Ozon auftritt, und schließlich eine vom Autor früher beschriebene Luminescenz, die der Wasserstoffflamme durch Schwefel oder flüchtige Schwefelverbindungen erteilt wird, werden auf Grund spektroskopischer Untersuchung als vom S_2-Molekül getragen erkannt. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß in allen drei Fällen Rekombinationsvorgänge dem Schwefel die Anregungsenergie verschaffen.

Vor kurzem gab ich einen Nachweis für Schwefel und Schwefelverbindungen an, der im wesentlichen darin besteht, daß Schwefel als solcher oder in irgendeiner flüchtigen Bindungsform in eine Wasserstoffflamme eingeführt, im Kern dieser ein blaues Leuchten verursacht[1]). Dieser Nachweis ist sehr empfindlich, und da sich alle Schwefelverbindungen durch nascierenden Wasserstoff oder auf katalytischem Wege[2]) in Schwefelwasserstoff überführen lassen, so ist er auch einer sehr allgemeinen Anwendbarkeit fähig.

Bald danach[3]) vermochte ich zu zeigen, daß die Natur des Leuchtens eine Art Rekombinationsleuchten ist, da die Rekombinationsenergie des S zu S_2 und H zu H_2 in Resonanz mit der Anregungsenergie des Schwefels steht; und zwar scheint es sich bei dem besprochenen Nachweis vornehmlich um die Rekombination von H-Atomen an S_2-Molekülen zu handeln; daher die hohe Empfindlichkeit.

Anläßlich eines Referates über eine Arbeit von L. A. SAYCE[4]), der beobachtet hat, daß beim Abschrecken eines mit Schwefeldampf

---

[1]) Mikrochem. **22** (1937) 338. [2]) W. GRIMME und E. KOCH, Chem.-Ztg. **62** (1938) 870. [3]) Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 450. [4]) L. A. SAYCE, J. chem. Soc. London **1937**, 744.

und Sauerstoff in bestimmten Druckgrenzen gefüllten Glasgefäßes eine rasche, mit starker Lichtentwicklung verbundene Reaktion stattfindet, sofern Schwefel als kondensierte Phase dabei auftritt, und einer Arbeit von H. Lachs und W. Piekilny[1]), die die bekannte Chemiluminescenz der Schwefeloxydation bei niederen Drucken untersuchen, versuchte ich diese beiden Arbeiten mit den oben zitierten in Zusammenhang zu bringen.

Hierzu mußte die spektroskopische Untersuchung der Chemiluminescenzen durchgeführt werden, die von den Autoren anscheinend nicht ausgeführt, jedenfalls nicht veröffentlicht worden ist.

Die seinerzeit an der Nachweisreaktion für Schwefel durchgeführte spektroskopische Untersuchung ergab, daß das beobachtete, sehr gut ausgebildete Bandenspektrum einzig und allein dem $S_2{}^3\Sigma$ zugehört. Daher waren die oben erwähnten einfachen Schlußfolgerungen zu ziehen.

Bei den beiden anderen Chemiluminescenzen ließen die Spektrogramme keine so rasche Deutung erfolgen.

Die Untersuchung erfolgte in einer Quarzküvette von 230 mm Länge und 45 mm Durchmesser mit einem engen Ansatz zur Sauerstoffzufuhr und einem weiten zum Abpumpen der Reaktionsprodukte. Die Küvette befand sich in einem heizbaren Aluminiumblock und wurde auf 140° bis 160° gehalten; die Küvette war mit etwa 50 g reinstem, geschmolzenem Schwefel gefüllt; die Reaktion wurde durch Beimengung einer Spur Ozon zum Sauerstoff oder durch kurze Einwirkung einer Hochfrequenzentladung auf den Sauerstoff kurz vor seinem Eintritt in die Küvette bewirkt.

Für das ultraviolette Gebiet stand der kleine Quarzspektrograph der früheren Untersuchung zur Verfügung, für das sichtbare ein großer 3-Prismen-Spektrograph von Steinheil.

Zunächst beobachtet man zwei Arten der Emission. Bei langsamen Strömungsgeschwindigkeiten des Sauerstoffs tritt ein zwar helles, blaues Leuchten auf, das sich über den ganzen Küvettenquerschnitt verteilt, dem Spektrographen gegenüber aber so schwach ist, daß Belichtungen von 20 bis 30 Minuten erforderlich sind. Bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten tritt eine glänzendere Lichterscheinung auf, die bereits bei Belichtungen von 10 bis 20 Sekunden auf die Platte einwirkt. Diese Leuchterscheinung tritt bei plötzlichen Druckerniedrigungen, also wahrscheinlich auch bei der „Abschreckungsreaktion" auf.

[1]) H. Lachs und W. Piekilny, Bull. Acad. Polon. (A) **1937**, 377.

Das Ergebnis der Aufnahmen war nun folgendes:

Unterhalb etwa 3100 bis bis 2500 Å schwache, aber deutlich als solche erkennbare Banden; daran anschließend ein zunächst kontinuierlich aussehender nach dem Roten sich hinziehender Bereich mit dem Intensitätsmaximum bei etwa 3500; zunehmende Aufhellung, bis bei etwa 5700 Å keine Schwärzung mehr feststellbar ist. Belichtet man schwächer, so ist auch im kontinuierlich erscheinenden Gebiet deutlich Bandenüberlagerung über das Kontinuum festzustellen. Die Banden in diesem Gebiet liegen sehr eng; die Unterlegung mit Kontinuum machte eine Ausmessung unmöglich. Zur Identifizierung wurde versuchsweise folgender Weg eingeschlagen: Es wurde Schwefel und Schwefeldioxyd[1]) sowohl in Absorption wie in Emission mit denselben Vergleichslinien (*Hg*) aufgenommen, um zu sehen, ob sich das unbekannte Spektrum mit einem von diesen zur Deckung bringen ließ.

Dabei hat sich folgendes ergeben:

Im ferneren U.V. ist S_2 der Träger der Banden; für das nahe U.V. und das Sichtbare ließ sich zeigen, daß SO_2 wesentlich nicht beteiligt sein kann, denn die an sich guten Emissions- und Absorptionsaufnahmen des SO_2 ließen keine Deckung mit den Aufnahmen des Leuchtens zu. Die Schwefelaufnahmen in Emission und Absorption ließen gerade in dem fraglichen Gebiet keine hinreichende scharfe Auflösung erreichen; sie glichen hierin den Aufnahmen von der Leuchterscheinung. Nun war anläßlich der Spektralaufnahmen, die seinerzeit die Natur des Leuchtens der mit Schwefel oder flüchtigen Schwefelverbindungen beschickten Wasserstoffflamme aufgeklärt hatten, aufgefallen, daß ein recht scharfes Bandenspektrum auftritt, wenn der Entladung im Wasserstoff etwas Schwefel beigemengt wird. Ich habe nun auf derartige Weise Aufnahmen des Schwefelspektrums gemacht und bis auf die zwischen 4300 und 4900 Å liegenden Banden auch scharfe Bandenzeichnung erhalten. Durch Vergleich dieser Aufnahme mit den Aufnahmen des Leuchtens ergab sich:

1. Eine gleiche Ausdehnung nach dem Roten hin.

2. Eine vollständige Deckung der Banden, soweit diese auf den Aufnahmen des Leuchtens erkennbar sind. Diese Luminescenz des

---

[1]) Fluorescenzspektren des SO_2 (W. Lotmar, Z. Physik **83** (1933) 765) schienen auf den ersten Blick ähnlich zu sein.

Schwefels im sichtbaren Gebiet und nahen U.V. muß somit ebenfalls dem Schwefel zugeschrieben werden.

Aufnahmen der „hellen“ Flamme ergaben kein anderes Bild; es fand sich auf ihnen, unmittelbar anschließend an das rote Ende des Spektrums eine sehr scharfe Linie, die sich als die *D*-Linie des Natriums erwies, ein Beweis für die erheblich höhere Temperatur der „hellen“ Flamme.

Seltsamerweise habe ich in der Literatur nur einen Hinweis auf das Spektrum des brennenden Schwefels finden können[1]). Diese alte Angabe spricht von einem kontinuierlichen Spektrum; eine Nachprüfung schien erforderlich; dabei hat sich ergeben, daß das Emissionsspektrum des an der Luft brennenden Schwefels der Emission der in der Küvette erzeugten Leuchtererscheinung mindestens sehr ähnlich, wenn nicht identisch ist. Der Unterschied zwischen den beiden Vorgängen dürfte der Druck sein. Im Fall des an der Luft brennenden Schwefels wird die leuchtende Zone auf 1 mm oder weniger komprimiert, im Fall der Niederdruckverbrennung — auch je nach Druck — auf mehrere Zentimeter auseinandergezogen. Da die Niederdruckverbrennung ohne Zweifel eine Kettenreaktion ist[2]), so dürfte nunmehr das Gleiche auch für die Schwefelverbrennung an der Luft anzunehmen sein.

Für die Niederdruckverbrennung ist festgestellt worden, daß ihr Beginn bei tiefen Temperaturen an Anregungsprodukte des Sauerstoffs gebunden ist, und zwar müssen diese langlebiger sein; es dürfte sich um Ozon handeln.

Die Reaktion kann jedoch auch thermisch (von etwa 500° C an) in Gang gebracht werden, die Startreaktion hierfür ist nicht bekannt. Die Reaktion ist durch Zusätze gewisser organischer Substanzen, sowie durch SO_2 gehemmt. Ein Kettenmechanismus wurde bisher nicht gegeben, er muß Verzweigungen aufweisen, er muß eine Möglichkeit für die Leuchtreaktion ergeben; im übrigen bestehen erst wenig Anhaltspunkte, so daß man auf Vermutungen angewiesen ist:

[1]) C. H. Dibbits, Pogg. Ann. Phys. **122** (1864) 497. Nach P. Harteck und U. Kopsch (Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 345) tritt bei der Reaktion von H_2S, CS_2 mit *O*-Atomen auch eine stahlblaue, sehr intensive Flamme auf, deren Spektrum jedoch strukturlos ist.

[2]) N. Semenoff, Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford 1935. S. 199. Von Lachs und Piekilny (loc. cit.) sind jüngst die obere und untere Druckgrenze festgelegt worden.

Start	1a.	$3O_2 \rightarrow 2O_3$
	1b.	$O_2 \rightarrow 2O$
Kette	2.	$S_2 + O \rightarrow SO + S + 13{\cdot}9$ kcal
		$(S_2 + O_3 \rightarrow SO_2 + S + O + 12{\cdot}9$ kcal$)$
	3.	$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O + 30{\cdot}3$ kcal
	4.	$S + O_2 \rightarrow SO + O \pm 0$ kcal
	5.	$O_2 + O_2 + O \rightarrow O_3 + O_2 + 24{\cdot}3$ kcal
Kettenabbruch	6.	$S + S + S_2 \rightarrow S_2 + S^*_2 \pm 0$
	7.	$SO + SO \rightarrow S_2 + O_2 - 14$ kcal
	8.	$SO_2 + O \rightarrow SO_3$
	9.	$S, SO, \ldots +$ Wand $\rightarrow$ inakt. Prod.

Die Startreaktion dürfte sicher sein; die Umkehrung der Reaktion 7 kann als solche nicht in Frage kommen, sie würde kein O_3 oder O erfordern, sie hat wahrscheinlich eine größere Aktivierungsenergie. Die Kette ist zunächst einmal so einfach wie möglich gedacht; in Reaktion 2 liegt die Verzweigung[1], in der Abgabe von $h\nu$ des in Reaktion 6 angeregten S_2 die Lichtemission.

Der Start der Ketten liegt vielleicht an der Wand. Hierauf könnten die Ergebnisse von SAYCE hinweisen: Eine Reaktion beim Abschrecken wird nur erhalten, wenn Schwefel als kondensierte Phase auftritt. Nach SAYCE ist anzunehmen, daß die Reaktion entweder durch die Kondensationswärme des Schwefels oder durch die Umwandlung $S_\lambda - S_\mu$ in Gang gesetzt wird. Die frei werdenden Energiebeträge erscheinen hierzu reichlich klein. Im Lichte der Vorstellung von Kettenreaktionen erscheint es wahrscheinlicher, den Start der Ketten heterogen sein zu lassen und um den Beobachtungen von SAYCE gerecht zu werden, daß sie besser von S_μ als von S_λ ausgehen. Die Hemmung durch Jod und Chlor erscheint für eine Kettenreaktion als sehr naheliegend, sie muß nicht als ein Einfluß auf die $S_\lambda - S_\mu$-Umwandlung angesehen werden. Die „Abschreckungsreaktion" kann aber auch — ebenfalls im Licht der Kettenreaktion — dahin verstanden werden, daß durch die Abkühlung die Hemmstoffe der Kettenentwicklung (SO_3?) durch Kondensation entfernt werden. Im

[1]) Ohne die Annahme von SO als einen der Kettenträger kommt man schlecht aus. In Emission war es mit einiger Sicherheit nicht festzustellen, wobei man über das stark mit Kontinuum unterlegte Gebiet keine Aussage machen kann, aus welchem Grunde aber auch Absorptionsmessungen wenig Aussicht auf Erfolg bieten würden.

übrigen dürfte die „Abschreckungsreaktion" so zu verstehen sein, daß man durch die Abkühlung aus dem Druckgebiet der langsamen Reaktion in das der Explosion gelangt. Da spektral betrachtet nach den nunmehr vorliegenden Beobachtungen die Erscheinung mit der üblichen Luminescenzreaktion des Schwefels identisch ist, so hat man für alle drei Leuchtreaktionen denselben Träger des Leuchtens (S_2^*) und auch sehr ähnliche Anregungsvorgänge anzunehmen.

Bei der Schwefel-Wasserstoffflamme waren es die Vorgänge:

$$H + H + S_2 \rightarrow H_2 + S_2^*$$
$$S + S + S_2 \rightarrow S_2 + S_2^*.$$

Bei den anderen Luminescenzerscheinungen dürfte es vorwiegend die Rekombination der Schwefelatome am Molekül sein:

$$S + S + S_2 \rightarrow S_2 + S_2^*,$$

die vielleicht, oder sogar wahrscheinlich, von anderen Vorgängen her noch mit Kontinuum unterlagert wird. Chemiluminescenzen zeigen im allgemeinen kontinuierliche Spektren[1]); in dem speziellen Fall, daß sie auf einem Resonanzvorgang beruhen, ist natürlich ein diskontinuierliches Spektrum zu erwarten.

[1]) M. Finkelnburg, Die kontinuierlichen Spektren. Berlin 1938. S. 308.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 96: Alkyljodide.

Von

L. Kahovec und **J. Wagner.**

(185. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 12. 38.)

Es werden die RAMAN-Spektren der lichtempfindlichen Alkyljodide neuerlich und mit wesentlich verbessertem Ergebnis aufgenommen; dabei wird mit Hilfe einer nach dem von PAI vorgeschlagenen Prinzip arbeitenden Apparatur das dem Erregerlicht ausgesetzte flüssige Jodid im langsamen Kreislauf durch stets frisch gereinigte Substanz ersetzt. Zur Aufnahme gelangten die Jodide: *n*- und *i*-Propyl; *n*-, *i*-, sek-, tertiär Butyl; *n*-, *i*-, tertiär Amyl; *n*-Hexyl; *n*-Heptyl; *n*- und sek. Oktyl. In der Diskussion der Ergebnisse wird insbesondere das Verhalten einiger für die Alkylhaloide anscheinend charakteristischer *CH*-Deformationsfrequenzen besprochen und eine Zuordnung derselben zu bestimmten *CH*-Bindungen versucht.

Einleitung.

Die Aufnahme der RAMAN-Spektren von Jodderivaten ist deshalb mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, weil diese Substanzen fast durchwegs lichtempfindlich sind und sich meist schon bei Bestrahlung mit gefiltertem Licht verfärben. N. G. PAI[1]) hat diesem Übelstand durch Verwendung einer Apparatur abgeholfen, bei der die Füllung des der Bestrahlung ausgesetzten RAMAN-Rohres im langsamen Kreislauf durch frisch destillierte Substanz erneuert wird. Da sich dieses Verfahren nach einigen Verbesserungen bei dem tief siedenden Methyl- und Äthylderivat gut bewährt hat[2]), haben wir es durch kleine Abänderungen auch für höher siedende Homologe, also für Destillation bei vermindertem Druck, verwendbar gemacht und die leicht erreichbaren Alkyljodide $J \cdot C_n H_{2n+1}$ neuerlich aufgenommen. Die Ergebnisse sind im Anhang zusammengestellt. An bisherigen Beobachtungen liegen vor: Mitteilung 13[3]): *n*-Propyl-, *n*-Butyljodid, nur m. F.; Mitteilung 19[4]): Isopropyl-, tertiär Butyljodid, nur m. F.; Mitteilung

[1]) N. G. PAI, Indian J. Physics **7** (1932) 285, 519. [2]) J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 36, 439. [3]) A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **57** (1930) 488. [4]) A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. **61** (1932) 369.

21[1]): Isobutyl-, tertiär Amyljodid, nur m. F.; Mitteilung 22[2]): Sekundäres Butyl-, *n*-Amyl-, Isoamyljodid, nur m. F.; Mitteilung 38[3]): *n*-Hexyljodid, nur m. F.; PAI (loc. cit.): Äthyl-, *n*-Propyl-, Isobutyljodid, nur o. F.

Experimentelles.

Für die Reinigung der Substanzen vor der Aufnahme hat sich folgende Arbeitsweise als zweckmäßig erwiesen: Das käufliche Präparat wurde durch Schütteln mit Quecksilber von ausgeschiedenem Jod befreit und nach dem Abfiltrieren des Quecksilberjodides destilliert, und zwar meist bei vermindertem Druck. Das häufig noch gefärbte Destillat wurde durch Erwärmen mit frisch reduzierten Kupferspiralen entfärbt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Filtrieren durch ein dichtes Filter über Kupferspiralen destilliert. Das nunmehr farblose Destillat wurde sofort zur Aufnahme gebracht.

Zur dauernden Regenerierung der Substanzen während der Aufnahme wurde eine der PAIschen Anordnung ähnliche Apparatur verwendet, die das Arbeiten bei vermindertem Druck ermöglicht (vgl. Fig. 1).

Die Substanz kommt in den Siedekolben 1, der einige frisch reduzierte Kupferdrahtröllchen enthält. Um ruhiges Sieden zu gewährleisten, wird durch die Kapillare 2 trockener reiner Wasserstoff im langsamen Strom eingeleitet. Die im Kühlrohr 3 kondensierte Substanz passiert dann ein U-Rohr 4 mit zwei *Cu*-Drahtnetzrollen und gelangt schließlich in das RAMAN-Rohr 5, von wo es über 6 in den Kolben 1 zurückfließt. Bei 7 wird evakuiert. Das Vakuum wird mittels Kapillaren, die durch ein T-Stück an die Saugleitung angesteckt werden und gegen Verschmutzung mit Wattebäuschchen versehen sind, so eingestellt, daß die Destillation bei etwa 110° Ölbadtemperatur stattfindet; die Verluste an Substanz, von der man allerdings etwa 40 cm³ benötigt, sind dann selbst bei langdauernden Aufnahmen nur gering. Die niedersten Homologen werden selbstverständlich nicht im Vakuum destilliert, sondern es wird, sobald sich das Sieden einstellt, die Apparatur bei 7 verschlossen; anstatt Wasserstoff einzuleiten, werden in diesem Falle Siedesteine verwendet. Die

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH, H. KOPPER und R. SEKA, Mh. Chem. **61** (1932) 397. [2]) A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. **61** (1932) 409. [3]) K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Mh. Chem. **65** (1935) 185.

Verbindung 8 am U-Rohr ist für die Hintanhaltung von Niveauschwankungen in den Schenkeln wesentlich. Die Erweiterung 6, die zugleich das Siedetempo zu beobachten erlaubt, verhindert ein Abhebern der Flüssigkeit im RAMAN-Rohr. Zwischen dem Apparat und der Wasserstrahlpumpe wird noch ein Chlorcalciumrohr und eine größere Sicherheitsflasche, die überdies dem Ausgleich von Druckschwankungen dient, eingeschaltet.

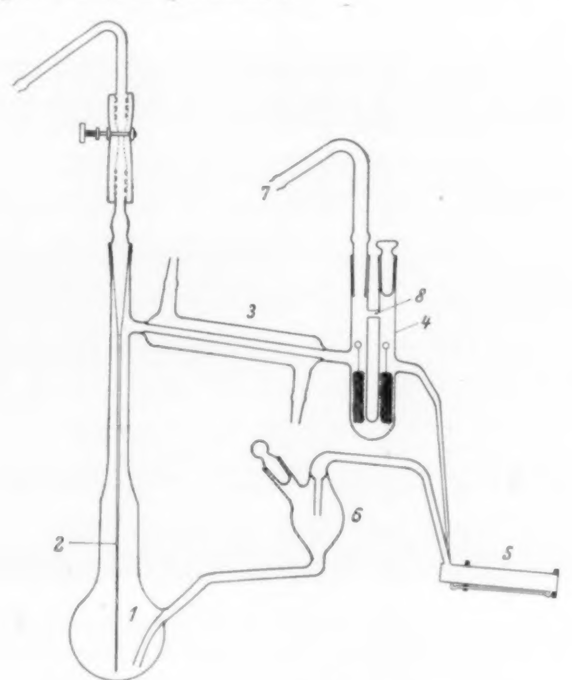


Fig. 1. Verbesserte PAISche „Kreislaufapparatur".

Die Zu- und Ableitungen am RAMAN-Rohr sind schwarz lackiert, die übrigen Teile der Glasapparatur durch Abschirmung vor der Einwirkung des *Hg*-Lichtes geschützt. Nach Gebrauch muß auch mit Ammoniak ausgewaschen werden, da sich sonst bei längerer Benützung an den Wänden des RAMAN-Rohres ein weißer Belag von Kupferjodid bildet.

Die Jodide scheinen in reinem Zustand viel weniger empfindlich gegen Belichtung zu sein, denn nach Beendigung der Aufnahmen war der verwendete Kupferdraht nur sehr wenig angegriffen (Aus-

nahme: tertiäres Butyljodid), falls die Substanz so, wie oben beschrieben, vor der Exposition gereinigt worden war. Es ist daher kaum anzunehmen, daß während der Belichtung eine Anreicherung an Kohlenwasserstoffen, deren Entstehen grundsätzlich möglich ist, in einem das Ergebnis störenden Ausmaße stattfindet; auch wurden hierfür in den Spektren keinerlei Anzeichen gefunden.

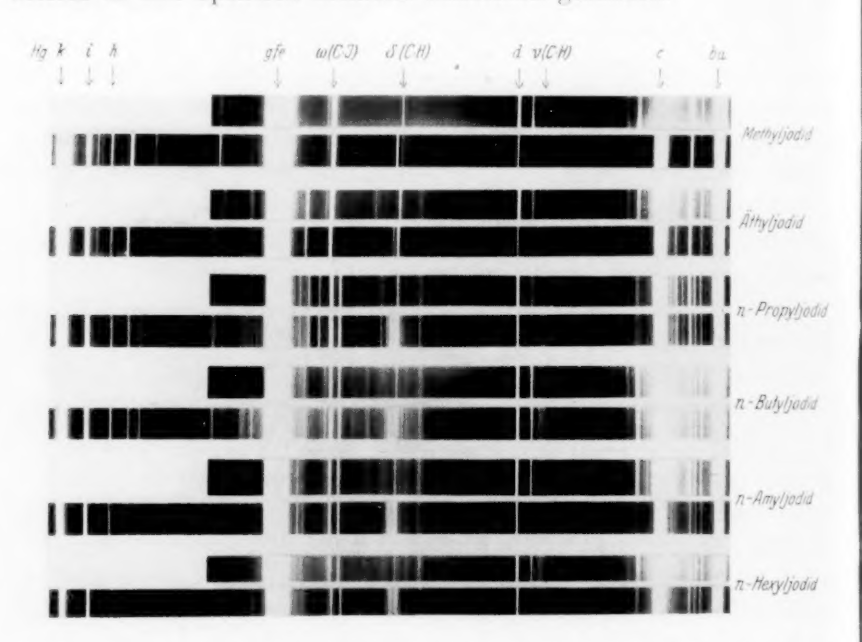


Fig. 2a. Streuspektren von nicht verzweigten Alkyljodiden; das jeweils obere wurde bei *Hg*-Belichtung mit Chinosolfilter (m. F.), das untere bei *Hg*-Belichtung mit Kaliumnitritfilter (m. F. C.) erhalten.

Die Qualität der mit Hilfe der „Kreislauf"-Apparatur erzielten Spektren kann man an den Fig. 2a und 2b beurteilen. Linearvergrößerung etwa 4:1. In der Reproduktion sind allerdings die schwächeren Linien im Gebiet *Hgk*—*Hge* kaum erkennbar. Gegenüber den bisherigen in der Einleitung angeführten Beobachtungen wurde merkliche Verbesserung und Vervollständigung der Angaben erreicht. Während z. B. bei den im hiesigen Institut gewonnenen Aufnahmen, die trotz der Filterung des Erregerlichtes und mehrfachem Wechsel der Substanz wegen Gelbfärbung meist unterexponiert waren, die Raman-Spektren aus etwa 15 bis 25 Streulinien ab-

geleitet wurden, standen jetzt dank der vervollkommneten Technik gewöhnlich 50 bis 70 Streulinien zur Verfügung. Die so erzielte Vollständigkeit der Schwingungsspektren ist bei vergleichenden Betrachtungen aller Art, z. B. für die Frage nach der spektralen Ähnlichkeit zwischen dem Kohlenwasserstoff und seinem Substitutionsprodukt, von Wichtigkeit.

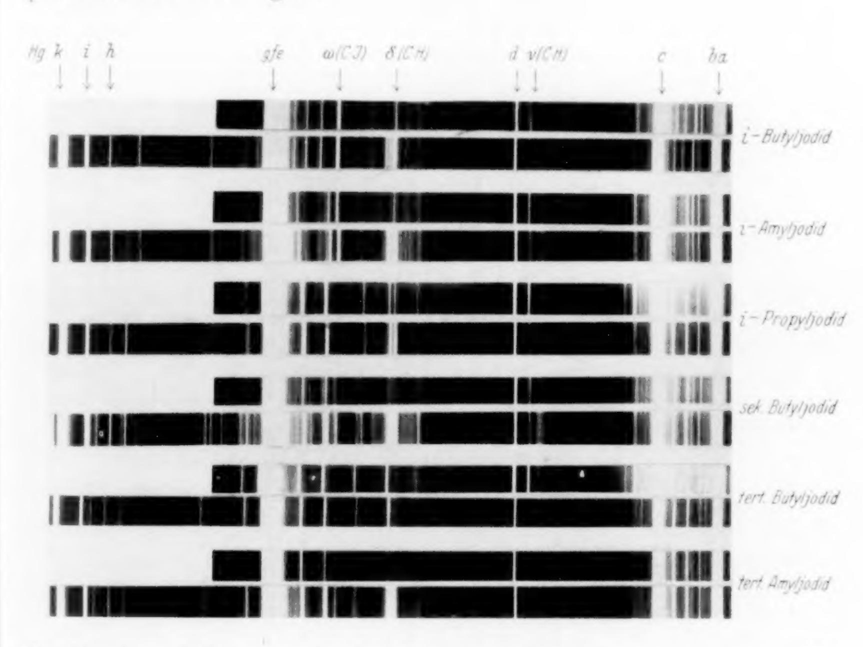


Fig. 2b. Streuspektren von verzweigten Alkyljodiden; das jeweils obere gehört zu m. F.-, das untere zu m. F. C.-Belichtung.

Diskussion der Ergebnisse.

In Fig. 3 ist ein zeichnerischer Überblick über die Raman-Spektren der hier bearbeiteten Alkyljodide gegeben. Eine quantitative Diskussion derselben kommt derzeit wohl nur für die einfachsten und höchstsymmetrischen Derivate in Frage; für Methyljodid Nr. 1 wurde sie von dem einen von uns (Wagner, loc. cit.) kürzlich durchgeführt und für das tertiäre Butyljodid Nr. 14 soll sie demnächst in anderem Zusammenhang versucht werden. Einige Besonderheiten der Spektren von Fig. 3 seien jedoch in qualitativer Weise kurz besprochen.

1. Die „charakteristischen $C-J$-Valenzfrequenzen“ im Frequenzgebiet 400 bis 600 cm^{-1} treten wegen ihrer durchwegs hohen Intensität und wegen der auffälligen Regelmäßigkeiten am stärksten hervor. Daß mehr als eine solche Valenzfrequenz vorkommen kann, obwohl in allen Molekülen nur je eine $C-J$-Bindung vorhanden ist,

Fig. 3. Die Raman-Spektren von Alkyljodiden R. J. mit unverzweigter (Nr. 1 bis 8) und verzweigter Kette $R = C_nH_{2n+1}$.

hat Kohlrausch bekanntlich (vgl. S.R.E. II, S. 169ff.) damit in Zusammenhang gebracht, daß in jenen Fällen, in denen die freie Drehbarkeit überhaupt zu verschiedenen Raumformen der Kette führen kann — das ist nicht der Fall bei Nr. 1, 2, 11, 14 — mehrere Formen durch Extremwerte des Potentiales ausgezeichnet und hinreichend stabil sind. Die im besonderen bei den unverzweigten Ketten mit $n \geq 2$ auftretenden Regelmäßigkeiten seien durch die Zahlen der

Tabelle 1 demonstriert, in der die in den Streuspektren gemessenen Frequenzen für die in Rede stehenden, von *Hgk*, *i*, $\pm e$ erregten RAMAN-Linien zusammengestellt sind. Die Abweichungen betragen durchschnittlich nur 0·5% vom Gesamtmittel.

Tabelle 1. Die charakteristischen Frequenzen $\omega(C \cdot J)$ bei unverzweigter Kette.

	Äthyl	Propyl	Butyl	Amyl	Hexyl	Heptyl	Octyl
Hgk	500 (10)	505 (8)	506 (6)	506 (3)	507 (4)	505 (4)	507 (4)
Hgi	499 (2)	504 (2)	505 (2)	508 (0)	503 ($^1/_2$)	504 (0)	505 ($^1/_2$)
Hge +	499 (4)	498 (2)	503 (2)	505 (1)	508 (1)	500 (2)	501 ($^1/^2$)
Hge —	496 (14)	501 (10)	503 (10)	503 (8)	503 (10)	501 (9)	504 (10)
Mittel	499	502	504	506	505	503	504
Hgk	—	595 (5)	591 (6)	593 (3)	597 (4)	598 (5)	599 (5)
Hgi	—	596 ($^1/_2$)	593 (2)	591 (0)	596 (0)	596 ($^1/_2$)	600 ($^1/_2$)
Hge +	—	—	588 (2)	590 ($^1/_2$)	599 (1)	595 (0)	593 (0)
Hge —	—	589 (9)	588 (10)	589 (8)	593 (10)	593 (10)	596 (10)
Mittel	—	593	590	591	596	596	597

2. *CH*-Deformationsfrequenzen. Sieht man von den tiefen Deformationsfrequenzen (160 bis 400 cm^{-1}) der Kette ab, deren Verständnis noch wenig vorgeschritten ist, so sind als nächst auffällig gewisse, für die Halogenderivate anscheinend chararakteristische Regelmäßigkeiten bei den *CH*-Deformationsfrequenzen hervorzuheben.

In den Spektren der nicht substituierten unverzweigten Kohlenwasserstoffe (vgl. in KOHLRAUSCH-KÖPPL[1]) Fig. 1 oder Tabelle 3) ist ebenso wie in denen der Moleküle $R \cdot CO \cdot X$ (vgl. in KOHLRAUSCH-KÖPPL[2]) Tabelle 3) das Frequenzgebiet 1135—1300 höchstens nur durch ganz schwache Linien besetzt. Die vermutlich zu $\delta(CH)$-Schwingungen gehörigen Frequenzen sind dort 1070 (doppelt), 1135, 1300, 1450 (doppelt), deren Intensität mit der Kettenlänge zunimmt, während die Frequenzwerte ab $n = 3$ von ihr nahezu unabhängig sind. In den Spektren der Halogen-substituierten unverzweigten Paraffine findet man dagegen: Die Frequenzen 1300 und 1450 zeigen das gleiche Verhalten (Lagenkonstanz, Intensitätszunahme mit Kettenlänge, keine Beeinflussung durch den Sub-

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 209.
[2]) K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 370.

stituenten); das Frequenzgebiet 1000 bis 1100 ist unübersichtlich, und im Gebiete 1100 bis 1300 treten die in Tabelle 2 zusammengestellten Linien auf.

Tabelle 2. Für die unverzweigten Alkylhaloide charakteristische *CH*-Deformationsfrequenzen.

	Chloride		Bromide		Jodide	
	$\delta_1(CH)$	$\delta_2(CH)$	$\delta_1(CH)$	$\delta_2(CH)$	$\delta_1(CH)$	$\delta_2(CH)$
Methyl	1370 (00)	—	1297 (2)	—	1244 (4)	—
Äthyl	1281 (0)	—	1248 (2)	—	1199 (6)	—
n-Propyl	1250 (1)	1290 (1)	1231 (2)	1286 (1)	1187 (8)	1270 (3)
n-Butyl	1235 (00)	—	1214 (3)	1260 (3)	1182 (8)	1244 (3)
n-Amyl	—	—	1202 (2)	1242 (2)	1176 (6)	1230 (3)
n-Hexyl	—	—	nicht bearbeitet[1])		1173 (5)	1211 (1)
n-Heptyl	—	—	1201 (1)	1232 (1)	1171 (5)	1203 (1)
n-Octyl	—	—	nicht bearbeitet		1173 (5)	1201 (3)

Diesen mit $\delta_1(CH)$ und $\delta_2(CH)$ bezeichneten Linien der Tabelle 2 ist gemeinsam, daß ihre Intensität vom Chlorid zum Bromid zum Jodid zu-, die Frequenz dagegen abnimmt; beides spricht dafür, daß es sich um Schwingungen handelt, an denen das Halogenatom teilnimmt: Die Intensitätszunahme ist auf den Einfluß des „Resonanznenners" (Heranrücken der Absorptionsfrequenzen an die Erregerfrequenz, vgl. S.R.E. II, S. 110) zurückführbar, die Frequenzabnahme auf die Vergrößerung der schwingenden Massen und Abnahme der rücktreibenden Kräfte. Man möchte ferner glauben, daß, da diese Effekte bei $\delta_1(CH)$ merklich stärker hervortreten als bei $\delta_2(CH)$, im ersteren Fall das Halogenatom an der Schwingung auch stärker beteiligt ist als im letzteren. Gemeinsam ist ferner beiden Deformationsschwingungen, daß ihre Frequenz mit der Kettenlänge regelmäßig abnimmt; dieses für eine $\delta(CH)$-Frequenz unerwartete Verhalten ist bei $\delta_2(CH)$ stärker ausgesprochen als bei $\delta_1(CH)$.

Nun handelt es sich bei $\delta_1(CH)$ im Methylderivat, wie aus dem Polarisationszustand und aus der Analyse des Spektrums (Wagner, loc. cit.) hervorgeht, zweifellos um die totalsymmetrische Deformationsschwingung, bei der sich die *H*-Atome in den durch die Atome *HCX* gelegten drei Symmetrieebenen dem allerdings fast ruhenden *X*-Atom periodisch nähern.

[1]) Die Angaben von E. Criegler, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 4199 scheinen uns nicht vergleichbar.

Beim Äthylderivat haben CROSS-DANIELS[1]) die Frequenz $\delta_1(CH)$ versuchsweise einer Schwingung zugeordnet, bei der vorwiegend die H-Atome der α-ständigen Methylengruppe CH_2 (und nicht die der β-ständigen Methylgruppe) gegen das X-Atom schwingen. Wir möchten uns dieser Meinung aus drei Gründen anschließen. Erstens wegen der oben erwähnten und aus Tabelle 2 ersichtlichen starken X-Abhängigkeit hinsichtlich Intensität und Frequenz, durch welche sie sich vor allen anderen $\delta(CH)$-Frequenzen der Äthylderivate auszeichnet. Zweitens weil, wie man am tertiären Butylderivat erkennt, die zur β-ständigen Methylgruppe gehörigen $\delta(CH)$-Frequenzen dieses Frequenzgebietes ein merklich anderes Verhalten bezüglich der X-Abhängigkeit zeigen:

	Chlorid	Bromid	Jodid
$\delta(CH)$ in $(H_3C)_3C \cdot X$	1147 (6b) p	1142 (10) p	1131 (8)
	1234 (4b) dp	1235 (3) dp	1223 (1)

Drittens, weil eine, allerdings wegen der fehlenden Polarisationsmessungen noch nicht ganz abgeschlossene Analyse der Spektren von Isopropylderivaten $(H_3C)_2HC \cdot X$ es zum mindesten sehr wahrscheinlich macht, daß die folgende Zuordnung gilt:

	Chlorid	Bromid	Jodid	
$\delta(CH)$ in $(H_3C)_2HC \cdot X$	1161 (1/2)	1154 (4)	1146 (8)	zur Methylgruppe gehörig
	1258 (2)	1222 (6)	1199 (7)	zur Methingruppe gehörig; δ_s
	1336 (1)	1321 (1b)	1313 (0)	zur Methingruppe gehörig; δ_{as}

Dabei ist δ_s jene Schwingung, bei der sich das H-Atom der CH-Gruppe in der Symmetrieebene dem X-Atom periodisch nähert.

Man hätte also dann für die totalsymmetrischen CH-Schwingungen α-ständiger Kohlenwasserstoffgruppen die folgende Zuordnung der Frequenzen (M = Methyl):

	Chlorid	Bromid	Jodid
$H_3C \cdot X$	1370 (00)	1297 (2)	1244 (4)
$M \cdot H_2C \cdot X$	1281 (0)	1248 (2)	1199 (6)
$M_2HC \cdot X$	1258 (2)	1222 (6)	1199 (7)

Mindestens das qualitative Verhalten ist in allen drei Fällen so ähnlich, daß sich die getroffenen Zuordnungen gegenseitig stützen. Man wird dann kein Bedenken tragen, die Frequenz $\delta_1(CH)$, ebenso wie

[1]) P. C. CROSS und F. DANIELS, J. chem. Physics 1 (1933) 48; vgl. die Schwingungsform F_4 in der dortigen Fig. 3.

im Äthylderivat, auch in den Derivaten mit längerer Kette R als wesentlich zur α-ständigen Methylengruppe gehörig aufzufassen. Für die zwar schwache, aber deutliche Abnahme der Frequenz, die bei Verlängerung der Kette beobachtet wird, wissen wir jedoch keine Erklärung.

Schwierigkeiten bereitet uns die Deutung der Frequenz $\delta_2(CH)$. Laut Tabelle 2 ist ihre Beeinflußbarkeit durch das Halogenatom zwar geringer als die von $\delta_1(CH)$, aber doch noch von der gleichen Größenordnung, wie jene der CH-Schwingung in den β-ständigen Methylgruppen von $(H_3C)_3C \cdot X$ und $(H_3C)_2HC \cdot X$; doch liegen deren wie oben angegebenen Frequenzen in einem tieferen Frequenzbereich und sind überdies (vgl. Nr. 11 bis 13 sowie Nr. 14 und 15 in Fig. 3) anscheinend unabhängig von der Kettenverlängerung. Scheiden so die CH-Bindungen der α- und β-ständigen CH-Bindungen aus, dann bleiben nur die der γ-ständigen übrig. Diese sind aber nur dann in einer mit der Distanz $\beta - C$-Atom $\longleftrightarrow$ Halogen vergleichbaren und dadurch die gleichartige Stärke des Halogeneinflusses erklärenden Stellung zum X-Atom, wenn die Kette zur cis-Form gekrümmt ist.

Es ist nur eine Vermutung, die wir mit diesem Versuch zur Deutung von $\delta_2(CH)$ aussprechen; ihr Zutreffen könnte wohl nur durch die Aufnahme der RAMAN-Spektren bei tiefer Temperatur [Isolierung der trans-Form, Verschwinden von $\delta_2(CH)$] entschieden werden.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt. Wir sprechen hierfür unseren Dank aus.

Anhang.

Der Vollständigkeit halber übernehmen wir auch die schon an anderer Stelle (WAGNER, loc. cit.) mitgeteilten Ergebnisse an Methyl- und Äthyljodid in die nachfolgende Zusammenstellung der RAMAN-Spektren von mono-Jodparaffinen.

1. Methyljodid $H_3C \cdot J$. Kp. 42·5 bis 43·0° (Lit. 43°), Pl. 2370, m. F., $t = 12$; Pl. 2372 und 2454, m. F. C., $t = 8$ und $t = 9$; $n = 32$.

$\Delta\nu = 524$ (16) ($\pm k, i, \pm g, \pm f, \pm e, c, \pm b, + a$); 701 (00) ($e$); 890 (00) ($k, e$); 1241 (4) ($k, i, f, e$); 1410 (1/2 b) ($k, e$); 2838 (00) ($k$); 2948 (10) ($q, p, m, k, i, e$); 3050 (2d) ($o, k, i, e$).

2. Äthyljodid $H_5C_2 \cdot J$. Kp. 71·8 bis 72·2° (Lit. 72°). Pl. 2422, m. F., $t = 14$; Pl. 2423 und 2450, m. F. C., $t = 9$; $n = 48$.

$\Delta\nu = 263$ (6) ($\pm k, i, \pm f, \pm e, c, \pm a$); 498 (14) ($k, i, g, \pm f, \pm e, c, b, \pm a$); 949 (3/2) ($k, e$); 1049 (1) ($k, e$); 1199 (6) ($k, i, g, f, e, c$); 1372 (1) ($e$); 1436 (2d) ($k, e$); 2859 (3/2) ($k, e$); 2914 (5) ($q, k, i, e$); 2967 (3) ($q, k, i, e$); 3008 (1/2) ($q, k$).

3. *n*-**Propyljodid** $H_7C_3 \cdot J$. (Fraenkel-Landau). Kp.$_{760}$ 102·5 bis 103·5° (Lit. Kp. 102°). Pl. 2765, m. F., $t = 8$; Pl. 2764, m. F. C., $t = 5$; $n = 65$.

$\Delta\nu = 201$ (5) ($\pm f$, $\pm e$, c, $+b$); 259 ($^1/_2$) (*e*); 285 (7) (*k*, $\pm e$); 388 (7) (*k*, *f*, $\pm e$, *c*); 502 (10 b) (*k*, *i*, *f*, $\pm e$, *c*); 593 (9) (*k*, *i*, *e*, *c*); 762 (4) (*k*, *i*, *f*, *e*); 814 (3) (*k*, *e*); 876 (3) (*k*, *e*); 1019 (7) (*k*, *e*); 1072 (3 b) (*k*, *e*); 1187 (8 b) (*k*, *i*, *f*, *e*); 1270 (3) (*k*, *e*); 1322 (3) (*k*, *e*); 1378 ($^1/_2$?) (*k*, *e*); 1431 (5 b) (*k*, *f*, *e*); 1454 (3) (*k*, *e*); 2731 (2) (*k*); 2840 (5) (*k*, *e*); 2873 (3) (*k*, *e*); 2889 (8) (*k*, *e*); 2929 (5) (*k*, *i*, *e*); 2956 (4) (*k*, *i*, *e*); 3008 (4) (*k*, *e*).

Dadieu-Kohlrausch (Mitteilung 13) haben diese Substanz nur mit, Pai nur ohne Filter aufgenommen; die ersteren Angaben sind nicht ganz vollständig, die letzteren zeigen Zuordnungsfehler: Die Deutung *e*-1120 ist durch *k*-2887 zu ersetzen.

4. **Isopropyljodid** $(H_3C)_2HC \cdot J$ (Fraenkel-Landau). Kp.$_{760}$ 88 bis 89° (Lit. Kp. 89·5°); Pl. 2700 und 2754, m. F., $t = 8$ und $9^1/_2$; Pl. 2701 und 2753, m. F. C., $t = 5$; $n = 46$.

$\Delta\nu = 265$ (8 sb) (*k*, *i*, $\pm f$, $\pm e$, *c*, $+a$); 398 (5) (*k*, $\pm e$, *c*); 489 (15) (*k*, *i*, *f*, $\pm e$, *c*, $+a$); 874 (6) (*k*, *i*, *f*, *e*, *c*); 1019 (2) (*k*, *e*); 1146 (8) (*k*, *i*, $\pm e$); 1199 (7) (*k*, *e*); 1313 (0 ?) (*e*); 1373 (1) (*k*, *e*); 1448 (5 b) (*k*, *e*); 2721 (1) (*k*); 2872 (5 sb) (*k*); 2915 (4) (*o*, *k*, *e*); 2963 (3) (*k*, *e*); 3042 (0 ?) (*k*).

Die von Dadieu-Kohlrausch-Pongratz (Mitteilung 19) mit einer Aufnahme m. F. erhaltenen Ergebnisse sind nicht ganz vollständig.

5. *n*-**Butyljodid** $H_9C_4 \cdot J$ (Kahlbaum). Kp.$_{760}$ 129 bis 130° (Lit. Kp. 130°). Pl. 2040 und 2756, m. F., $t = 14$ und $t = 9$; Pl. 2755, m. F. C., $t = 5$; $n = 66$.

$\Delta\nu = 208$ (3) ($\pm e$, *c*); 250 (5 b) (*k*, *i*, *f*, *e*, *c*); 338 (2) (*f*, $\pm e$); 404 (1) (*k*, *e*); 446 (5) (*k*, *i*, $\pm e$, *c*); 504 (10 b) (*k*, *i*, $\pm e$, *c*); 590 (10) (*k*, *i*, $\pm e$, *c*); 732 (2) (*k*, *e*); 778 (1) (*k*, *e*); 858 (3) (*k*, *e*); 889 (3) (*k*, *e*); 968 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1011 (1) (*k*, *e*); 1051 (3) (*k*, *e*); 1093 (2) (*k*, *e*); 1182 (8) (*k*, *i*, *e*); 1244 (3) (*k*, *e*); 1286 (3) (*k*, *e*); 1339 (0) (*e* ?); 1426 (5 b) (*k*, *e*); 1453 (4 b) (*k*, *e*); 2856 (6) (*k*, *i*); 2900 (2) (*k*, *e*); 2930 (2) (*k*, *e*); 2961 (3) (*k*, *i*, *e*); 3008 (1) (*k*, *e*).

An dieser Substanz wurde von Dadieu-Kohlrausch (Mitteilung 13) m. F. beobachtet; ihre Ergebnisse sind wieder nicht ganz vollständig.

6. **Isobutyljodid** $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot J$ (Fraenkel-Landau). Kp.$_{760}$ 119·5° bis 121° (Lit. Kp. 120°). Pl. 2766, m. F., $t = 8$; Pl. 2767, m. F. C., $t = 5$; $n = 57$.

$\Delta\nu = 175$ (6 b) ($\pm e$, *c*, $+b$); 284 (2) (*k*, *f*, $\pm e$); 392 (1) (*e*, *c*); 428 (8) (*k*, *g*, *f*, $\pm e$, *c*); 582 (6) (*k*, *e*); 602 (9) (*k*, *i*, *g*, $\pm f$, $\pm e$, *c*); 792 (3) (*k*, *e*); 826 ($^1/_2$) (*e*); 924 (1) (*k*, *e*); 939 (4 b) (*k*, *f*, *e*); 1033 (1 b) (*k*, *e*); 1099 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1193 (8) (*k*, *i*, *g*, *f*, *e*); 1306 (4) (*k*, *f*, *e*); 1425 (2 b) (*k*, *e*); 1449 (4) (*k*, *e*); 1465 (4) (*k*, *e*); 2754 ($^1/_2$) (*k*); 2860 (5 b) (*k*); 2902 (3) (*k*, *e*); 2956 (4 b) (*k*, *e*); 2995 (3 b) (*k*).

Die Beobachtungen von Kohlrausch-Kopper-Seka (m. F., Mitteilung 21) und Pai (loc. cit.) (o. F.) sind beide nicht ganz vollständig.

7. **Sekundäres Butyljodid** $\begin{matrix} H_3C \\ H_5C_2 \end{matrix}\!\!>\!HC \cdot J$. Je ein Präparat von Fraenkel-Landau und von Kahlbaum. Kp.$_{760}$ 119° bis 120° (Lit. Kp. 120°). Pl. 2691, m. F., $t = 12$; Pl. 2692, 2751, 2752, m. F. C., $t = 5$ bis 7; $n = 69$.

$\Delta\nu = 196$ (4 b) ($\pm e$, *c*, $+a$); 267 (8) (*k*, $\pm e$, *c*, $+a$); 303 (1) (*k*, *e*); 332 (5) (*k*, $\pm e$, *c*); 453 (6) (*k*, *i*, *f*, $\pm e$, *c*); 490 (10) (*k*, *i*, *f*, $\pm e$, *c*); 548 (3) (*i*, *e*, *c*); 579 (6) (*k*, *i*, *e*, *c*); 784 (5) (*k*, *e*); 817 (1) (*k*, *e*); 836 (5) (*k*, *e*); 953 (4) (*k*, *e*); 988 (2) (*k*, *e*); 1030

(2 b) (*k, i, e*); 1141 (10) (*k, i, e*); 1187 (10) (*k, e*); 1267 (2) (*k, e*); 1379 (2 b) (*k, f, e*); 1440 (8) (*k, e*); 2836 (3) (*k, e*); 2876 (8) (*k, i, e*); 2919 (4) (*k, i, e*); 2967 (4) (*k, e*).

Gegenüber der bisher vorliegenden Aufnahme m. F. aus Mitteilung 22 wurden hier wieder um einige Raman-Linien mehr beobachtet.

8. Tertiäres Butyljodid $(H_3C)_3C \cdot J$ (Fraenkel-Landau). Kp.$_{760}$ 100° bis 102° (Lit. Kp. 103°). In diesem Falle wurden das Quecksilber und Kupfer der Kreislaufapparatur stark angegriffen. Pl. Nr. 2696, m. F., $t = 10$; Pl. 2697 und 2698, m. F. C., $t = 2^1/_2$ und 5; $n = 50$.

$\Delta\nu$ = 227 (½) (*e*?); 259 (12) (*k, i, ±g, ±f, ±e, c, +b*); 386 (2) (*e, c*); 487 (10) (*k, i, f, ±e, c, +a*); 514 (½) (*k, e*); 574 (0) (*e*?); 801 (4) (*k, i, f, e, c*); 927 (½) (*e*); 1021 (½) (*e*); 1131 (8) (*k, i, f, e*); 1178 (0) (*k, e*); 1223 (1) (*k, e*); 1300 (½ b) (*e*); 1366 (½ b) (*k, e*); 1448 (2 b) (*k, e*); 2711 (0 b) (*k*); 2863 (2) (*e*); 2896 (2) (*k, e*); 2918 (2) (*e*); 2955 (2 b) (*k, i, e*); 2976 (2 b) (*k*).

Ohne die hier verwendete Kreislaufapparatur konnten seinerzeit (Mitteilung 19) bei der Aufnahme m. F. wegen rascher Verfärbung nur die fünf stärksten Raman-Linien erhalten werden.

9. *n*-Amyljodid $H_{11}C_5 \cdot J$ (Fraenkel-Landau). Kp$_{760}$ 154·5° bis 155·5° (Lit. 155°). Pl. Nr. 2757 und 2760, m. F., $t = 8$; Pl. 2758 und 2759, m. F. C., $t = 5$; $n = 60$.

$\Delta\nu$ = 190 (4 b) (*±e, c, +b*); 239 (3) (*e, c*); 287 (½) (*e*?); 324 (1) (*e*?); 355 (½) (*e, c*); 428 (2) (*k, e*); 459 (3) (*k, i, e, c*); 504 (8 b) (*k, i, g, ±e, c*); 591 (8 b) (*k, i, ±e, c*); 722 (½) (*e*); 765 (½) (*e*); 800 (½) (*k, e*); 839 (½) (*e*); 891 (2) (*e*); 963 (1) (*k, e*); 1032 (2) (*k, e*); 1176 (6 b) (*k, i, f, e*); 1230 (3) (*k, e*); 1299 (3) (*k, e*); 1431 (4 b) (*k, e*); 1453 (4 b) (*k, e*); 2834 (2) (*k*); 2870 (6) (*k, e*); 2900 (1) (*k, e*); 2934 (1) (*k, e*); 2957 (8 b) (*k, i, e*); 2999 (½) (*k, e*).

Seinerzeit (Mitteilung 22) konnte nur ein unterexponiertes Spektrum mit 13 Streulinien erhalten werden.

10. Isoamyljodid $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot H_2C \cdot J$ (Fraenkel-Landau). Kp.$_{760}$ 146° bis 147° (Lit. 148°). Pl. 2772, 2777, 2778, m. F., $t = 8$ bis 10; Pl. 2770, 2771, 2779, m. F. C., $t = 5$ bis 8; Ugd. m., Sp. st.; $n = 71$.

$\Delta\nu$ = 206 (6) (*±e, c*); 275 (2) (*±e*); 400 (3) (*k, f, e*); 421 (3) (*k, ±e, c*); 472 (3) (*k, ±e, c*); 510 (8 b) (*k, i, f, ±e, c*); 593 (10 b) (*k, i, ±e, c*); 673 (0) (*k, e*); 732 (2) (*k, e*); 816 (3) (*k, i, e, c*); 870 (2) (*k, e*); 919 (½) (*k, e*); 956 (½) (*k, e*); 1033 (2 b) (*k, e*); 1070 (½) (*k*); 1108 (1 b) (*k, e*); 1188 (6 sb) (*k, i, e*); 1250 (1) (*k, e*); 1295 (2) (*k, e*); 1341 (3) (*k, e*); 1430 (3 b) (*k, f, e*); 1458 (4 b) (*k, e*); 2720 (2 b) (*k*); 2826 (2) (*k*); 2860 (6 b) (*k, i*); 2922 (2) (*k, i, e*); 2960 (3 b) (*k, i, e*); 3011 (1) (*k, e*).

11. Tertiär-Amyljodid $(H_3C)(H_5C_2)(H_3C) > C \cdot J$ (Fraenkel-Landau). Kp.$_{760}$ 123° bis 127° (Lit. Kp. 127°). Pl. 2773, m. F., $t = 8$; Pl. 2774, m. F. C., $t = 7$; Ugd. s., Sp. st.; $n = 60$.

$\Delta\nu$ = 190 (2) (*±e, c, +a*); 257 (12 b) (*k, i, ±e, c, +a*); 306 (1) (*e*); 332 (1) (*e*); 465 (5) (*k, e, c*); 488 (9) (*k, i, g, f, e, c*); 576 (5 b) (*k, f, e, c*); 764 (3) (*k, e*); 788 (3) (*k, e*); 836 (½) (*k, e*); 915 (2) (*k, e*); 955 (1) (*k, e*); 996 (1) (*e*); 1062 (0) (*k, e*); 1108 (1) (*k, e*); 1131 (8) (*k, i, e*); 1186 (4) (*k, e*); 1221 (0) (*e*?); 1278 (2 b) (*k, e*); 1379 (0) (*k, e*); 1447 (5 b) (*k, e*); 2831 (2) (*k*); 2876 (5) (*k*); 2907 (2) (*k, i, e*); 2960 (5) (*k, i, e*).

12. *n*-Hexyljodid (primär) $H_{13}C_6 \cdot J$ (Kahlbaum). Kp.$_{760}$ 177·5° bis 179·5° (Lit. 179°). Pl. 2683, m. F., $t=14$; Pl. 2684, m. F. C., $t=8$; Ugd. s., Sp. st.; $n=60$.

$\Delta\nu=$ 179 (3b) (± *e*, *c*); 229 (3b) (*e*, *c*); 320 (1/2) (*e*); 371 (1/2) (*e*); 428 (1/2) (*k*, *e*); 473 (2) (*k*, *e*, *c*); 505 (10) (*k*, *i*, *g*, *f*, ± *e*, *c*); 597 (10) (*k*, *i*, ± *e*, *c*); 720 (0) (*e*); 786 (1/2) (*k*, *e*); 846 (1/2) (*k*, *e*); 878 (1/2) (*k*, *e*); 955 (1) (*k*, *e*); 1038 (1/2) (*k*, *e*); 1062 (1) (*k*, *e*); 1102 (1) (*k*, *e*); 1173 (5) (*k*, *i*, *e*); 1214 (1) (*k*, *e*); 1300 (1) (*k*, *e*); 1338 (1/2) (*k*?); 1440 (5b) (*k*, *e*); 2725 (2b) (*k*); 2871 (6b) (*k*, *i*, *e*); 2923 (4b) (*k*, *i*, *e*); 2956 (4) (*k*, *i*, *e*); 3006 (2) (*k*, *e*).

13. *n*-Heptyljodid (primär) $H_{15}C_7 \cdot J$ (Fraenkel-Landau). Kp.$_{12}$ 83° bis 85°; Kp.$_{760}$ 200·5° bis 202·5° (Lit. Kp.$_{20}$ 93° bis 95°; Kp.$_{760}$ 203°). Pl. Nr. 2781, m. F., $t=14$; Pl. 2780, m. F. C., $t=7$; Ugd. m., Sp. st.; $n=47$.

$\Delta\nu=$ 182 (1b) (± *e*, *c*); 227 (2b) (*e*, *c*); 333 (1) (*e*, *c*); 420 (1b) (*k*, *e*, *c*); 502 (9b) (*k*, *i*, ± *e*, *c*); 596 (10b) (*k*, *i*, ± *e*, *c*); 717 (1/2) (*e*); 772 (1/2) (*e*); 819 (0) (*e*); 886 (1) (*k*, *e*); 1010 (1/2 b) (*k*, *e*); 1075 (1b) (*k*, *e*); 1111 (1/2) (*k*, *e*); 1171 (5) (*k*, *i*, *e*); 1203 (2) (*k*, *e*); 1297 (4) (*k*, *e*); 1344 (00) (*e*); 1441 (6sb) (*k*, *e*); 2719 (2) (*k*); 2872 (8sb) (*k*); 2935 (5) (*k*, *e*); 2964 (6) (*k*, *e*); 3004 (3) (*k*, *e*).

14. *n*-Octyljodid (primär) $H_{17}C_8 \cdot J$ (Fraenkel-Landau). Kp.$_{16}$ 102·5° bis 105·5° (Lit. Kp.$_{15}$ 99°). Pl. Nr. 2784, m. F., $t=14$; Pl. 2785, m. F. C., Sp. 0·06, $t=11$; Pl. 2786, m. F. C., Sp. 0·03, $t=30$; Ugd. m., Sp. st.; $n=54$.

$\Delta\nu=$ 176 (2) (± *e*); 228 (2b) (*e*, *c*); 304 (1/2) (*e*); 349 (1/2) (*e*); 437 (3b) (*k*, *e*, *c*); 504 (10) (*k*, *i*, *g*, ± *e*, *c*); 597 (10) (*k*, *i*, ± *e*, *c*); 671 (0?) (*e*); 724 (1) (*e*); 787 (1/2) (*k*, *e*); 842 (2) (*k*, *e*); 905 (3b) (*k*, *e*); 1014 (3) (*k*, *e*); 1078 (3b) (*k*, *e*); 1115 (1) (*k*, *e*); 1173 (5) (*k*, *i*, *e*); 1201 (3) (*k*, *e*); 1302 (5b) (*k*, *e*); 1444 (8sb) (*k*, *f*, *e*); 2723 (2) (*k*); 2845 (5) (*k*); 2892 (10) (*k*, *e*); 2933 (5) (*k*, *e*); 2964 (4) (*k*, *e*); 3006 (2) (*k*, *e*).

15. Sekundäres Octyljodid (α-Methyl-*n*-Heptyljodid)

$$H_3C(H_2C)_4 \diagdown\!\!\!\!\!\!\!\! \quad \begin{matrix} H_3C \\ \\ H_2C \end{matrix} \rangle CH \cdot J$$

(Fraenkel-Landau). Kp.$_{11}$ 83·5° bis 86·0° (Lit. Kp.$_{22}$ 101°). Pl. 2803, m. F., $t=21$; Pl. 2804, m. F. C., $t=10$; Ugd. s. bis m., Sp. st.; $n=64$.

$\Delta\nu=$ 168 (1/2) (± *e*); 188 (1/2) (± *e*, *c*); 263 (8b) (*k*, *i*, ± *e*); 297 (1) (*e*); 341 (2) (*e*, *c*); 432 (1) (*e*, *c*); 488 (10b) (*k*, *i*, ± *e*, *c*); 586 (9) (*k*, *f*, ± *e*, *c*); 728 (1) (*e*); 747 (1) (*k*, *e*); 792 (2b) (*k*, *e*, *c*); 862 (4b) (*k*, *e*, *c*); 899 (4b) (*k*, *e*, *c*); 960 (1b) (*k*, *e*); 1000 (1b) (*k*, *e*); 1065 (2b) (*k*, *e*); 1110 (1) (*e*); 1131 (4) (*k*, *e*); 1170 (4) (*k*, *e*); 1202 (3) (*k*, *e*); 1230 (1) (*k*, *e*); 1308 (5b) (*k*, *f*, *e*); 1340 (1) (*e*); 1370 (0) (*k*, *e*); 1446 (7b) (*k*, *e*); 2724 (3) (*k*); 2866 (8) (*k*, *e*); 2915 (10) (*k*, *e*); 2963 (5) (*k*, *e*).

Bemerkungen zum Mechanismus der Detonationsvorgänge.

Von

W. Jost.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 12. 38.)

Es wird auf zwei Schwierigkeiten hingewiesen, die in der Theorie der Detonation auftreten: die eine betrifft die Stabilität der Detonationswelle, die andere die für die Aufrechterhaltung der Detonation nötige Reaktionsgeschwindigkeit. Es wird gezeigt, daß die gleichzeitige Berücksichtigung beider Fragen einen einfachen Ausweg finden läßt, der gleichzeitig zu einer zwanglosen Beschreibung des sogenannten „Spins" bei Detonationen führt.

Der Detonationsvorgang darf seit den Untersuchungen von Chapman[1]), Jouguet[2]) und Becker[3]) als grundsätzlich geklärt gelten. Es ist eine charakteristische Eigenschaft der Detonationswelle, daß ihre Geschwindigkeit lediglich von der chemischen Bruttoumsetzung, nicht von der Größe der Reaktionsgeschwindigkeit abhängt, mit der einschränkenden Feststellung, daß bei zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit eben überhaupt keine Detonation stattfindet[4]).

Es ist aber jedenfalls sinnvoll, sich zu überlegen, wie der Reaktionsablauf in der Front der Detonationswelle erfolgt[5]), und wie groß die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion sein muß, d. h. überhaupt zu versuchen, ein molekularkinetisches Bild der Vorgänge in der Wellenfront zu gewinnen.

Zunächst ist es fast selbstverständlich, anzunehmen, daß die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung mit der des Fortschreitens der Wellenfront Schritt halten müsse. Dabei wird man weiter vermuten, daß die „Dicke" der Wellenfront von der Größenordnung

[1]) D. L. Chapman, Philos. Mag. (5) **47** (1899) 90. [2]) E. Jouguet, J. Math. **1905**, 347; **1906**. 6. Mécanique des Explosifs. Paris 1907. [3]) R. Becker, Z. Physik **8** (1922) 321. Z. Elektrochem. **42** (1936) 457. [4]) D. h. also, die Reaktionsgeschwindigkeit dürfte wohl von Einfluß auf die Detonationsgrenzen sein (die vielleicht aus diesem Grunde immer enger liegen als die Zündgrenzen); sofern aber überhaupt Detonation erfolgt, ist ihre Geschwindigkeit unabhängig von der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion. [5]) Vgl. hierzu B. Lewis, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3120, der allerdings von einer inzwischen wohl aufgegebenen Fragestellung ausging, sowie W. Jost, Z. Elektrochem. **41** (1935) 183, für feste Sprengstoffe vgl. A. Schmidt, Z. f. d. ges. Sprengstoffwesen, 1935—1938.

einer freien Weglänge sein müsse[1]). Es ist nur in diesem Falle einfach zu verstehen, daß die bei der Umsetzung freiwerdende Energie durch Stöße auf die Wellenfront übertragen und so für die Aufrechterhaltung der Stoßwelle nutzbar gemacht wird. Denn es ist gerade das Wesen einer Detonation, daß bei ihr eine chemische Reaktion mit dem Fortschreiten einer Stoßwelle gekoppelt ist, wobei die zur Aufrechterhaltung der Welle notwendige Energie von der chemischen Umsetzung geliefert wird.

Hier tritt aber eine eigentümliche Schwierigkeit auf. Die Detonationsgeschwindigkeit ist ungefähr ebenso groß wie die Geschwindigkeit der thermischen Bewegung in den verbrannten Gasen, den „Schwaden". Es müßte also, soll die Reaktion mit dem Fortschreiten der Wellenfront Schritt halten, Reaktion fast bei jedem Zusammenstoß der Molekeln, zumindest in einem recht großen Bruchteil der Zusammenstöße erfolgen. Man kann die gleiche Überlegung auch auf anderem Wege anstellen: falls die freie Weglänge z. B. $\sim 10^{-5}$ bis 10^{-6} cm beträgt und die Detonationsgeschwindigkeit $\geqq 10^{+5}$ cm/sec, so wird die „Dicke" der Wellenfront in einer Zeit von $\leqq 10^{-10}$ bis 10^{-11} sec durchlaufen, das ist die Größenordnung der Zeit zwischen zwei gaskinetischen Zusammenstößen.

Nun wird zwar die Reaktion in der Wellenfront dadurch begünstigt, daß neben der ungeordneten thermischen Bewegung auch noch die Energie der gerichteten Strömung der Schwaden gegen das Frischgas als Aktivierungsenergie zur Verfügung steht (diese Energie ist von gleicher Größenordnung wie die mittlere thermische Energie); diese Tatsache ist gerade für die Detonation fester Sprengstoffe von entscheidender Bedeutung[2]).

Aber selbst wenn man alles dies in Betracht zieht, kommt man bei den günstigsten Reaktionen, wie z. B. der Knallgasverbrennung, zu einem wesentlich unter Eins liegenden Ausbeutefaktor, der bei Berücksichtigung der wahrscheinlich vorhandenen sterischen Faktoren weiter verkleinert wird. Gerade bei der Knallgasreaktion treten z. B. außerordentlich hohe H-Atom- und OH-Radikalkonzentrationen in der Detonationswelle auf. Wenn die Reaktion aber auch nur um ein geringes gegen die Wellenfront zurückhinkt, so wird gerade in der Wellenfront diese hohe Konzentration nicht voll verfügbar.

---

[1]) Vgl. die Rechnungen von BECKER für Stoßwellen, loc. cit. [2]) Vgl. A. SCHMIDT, loc. cit.

Ganz wesentlich ungünstiger werden die Verhältnisse bei Reaktionen, die ohne entscheidende Beteiligung von Dreierstößen nicht zu denken sind, wie z. B. bei der Kohlenoxydverbrennung, und am ungünstigsten liegen die Verhältnisse bei der Verbrennung komplizierterer organischer Molekeln und bei dem Zerfall fester Sprengstoffe, weil der Übergang von einem komplizierten Molekül, mit vielleicht über 20 Atomen, zu dem entsprechenden Endzustand ohne Beteiligung einer großen Zahl von Stößen gar nicht gedacht werden kann. Zieht man alles dies in Betracht, so kann es sich offenbar nicht darum handeln, einen Mechanismus aufzufinden, der ein Schritthalten der chemischen Reaktion mit der Front der Stoßwelle liefert, sondern zu verstehen, wie eine stationäre Detonation zustande kommt, obwohl der chemische Umsatz grundsätzlich *nicht* in der Wellenfront selbst vollendet werden kann.

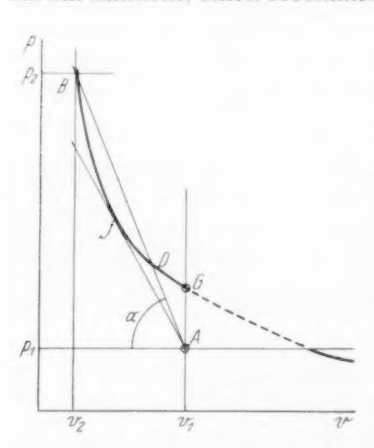


Fig. 1. Hugoniot-Kurve nach R. Becker.

In der Theorie der Detonationsgeschwindigkeit wird zwar nicht ausdrücklich angenommen, daß die Reaktion in der Wellenfront zum Abschluß kommt, es werden sogar die Vorgänge in der Wellenfront von den Betrachtungen gänzlich ausgeschlossen. Implizite ist aber doch die Annahme darin enthalten, daß die Reaktionsenergie in der Wellenfront nutzbar gemacht werden kann. Die formale Einführung der Wellenfront als Unstetigkeitsfläche würde sogar erfordern, daß die Reaktion in verschwindend kleiner Zeit erfolgt. Man kann nun zu einer Behebung der obigen Schwierigkeit gelangen, wenn man von einer, in der Theorie der Detonationsgeschwindigkeit auftretenden eigentümlichen Sachlage ausgeht. Als Beziehung zwischen Druck und Volumen gilt in einer Stoßwelle die „Hugoniot"-Gleichung, die für den Fall der Detonation folgendes Bild liefert (Fig. 1, nach Becker, loc. cit.). Das Frischgas hat beim Druck p_1 das Volumen v_1; für die Schwaden sind zunächst sämtliche Wertepaare p, v möglich, die zu dem Zweig *GDJB* der Hugoniot-Kurve gehören. Griffe man darauf einen bestimmten Punkt, z. B. B (p_2, v_2) heraus, so gehörte dazu die Detonationsgeschwindigkeit D:

$$D = v_1 \sqrt{\frac{p_2 - p_1}{v_1 - v_2}} = v_1 \sqrt{\operatorname{tg} \alpha},$$

wobei α die aus der Figur hervorgehende Bedeutung hat. Erfahrungsgemäß hat die Detonationsgeschwindigkeit aber einen ganz eindeutigen Wert, und zwar den Wert, der sich für den Punkt J ergibt. Daß kein anderer Punkt auf dem Kurvenstück GB zu einer stabilen Detonation gehört, wird folgendermaßen gezeigt. Jede Detonationsgeschwindigkeit, mit Ausnahme der kleinstmöglichen, zum Punkte J gehörigen, kann durch zwei verschiedene Zustände der Schwaden, d. h. Punkte auf der HUGONIOT-Kurve realisiert werden, z. B. D und B. Es wird zunächst gezeigt, daß der Zustand B thermodynamisch wahrscheinlicher ist als der Zustand D. Weiter wird dann gezeigt, daß eine dem Zustand B entsprechende Detonationswelle von der ihr in allen Fällen folgenden Verdünnungswelle eingeholt und geschwächt werden würde. Dadurch würde sie verlangsamt und der Endzustand in Richtung auf J hin verschoben werden. In J selbst ist die Schallgeschwindigkeit in den Schwaden plus der Strömungsgeschwindigkeit der Schwaden gerade gleich der Detonationsgeschwindigkeit; die Detonation kann von der nachfolgenden Verdünnungswelle nicht mehr eingeholt werden und ist daher stabil.

Die Beweisführung ist zwingend, und trotzdem läßt sie eine eigentümliche Situation bestehen: Denkt man durch eine kleine Störung den der stationären Detonationsgeschwindigkeit entsprechenden Zustand vom Punkte J in Richtung auf B verschoben, so folgt aus den obigen Überlegungen, wie es bei Stabilität sein muß, daß der Zustand von selbst wieder nach J zurückkehren wird. Bei einer Verschiebung von J in Richtung auf D können wir das gleiche aber nur sehr indirekt sehen. Bei einer Verschiebung bis D z. B. folgt nur, daß der zur gleichen Detonationsgeschwindigkeit gehörige Zustand B wahrscheinlicher ist, der dann seinerseits in J übergehen würde. Offenbar muß es aber möglich sein zu zeigen, daß bei einer Verschiebung von J in Richtung auf D entweder diese Verschiebung von selbst rückgängig gemacht wird, oder daß dem Zweig JDG überhaupt keine mögliche Welle entsprechen kann. Für den Endpunkt G sieht man das ohne weiteres: ihm würde unendliche Detonationsgeschwindigkeit ohne Volumenänderung entsprechen. D. h. die Reaktion würde von einer Stelle aus schneller sich ausbreiten, als die Volumenänderung ihr folgen könnte. Da aber bei den in Frage kommenden endlichen Temperaturen die

Reaktionsgeschwindigkeit immer endlich bleibt, ist dieser Vorgang auszuschließen.

Man wird dadurch darauf geführt, auch für die Instabilität des Stückes zwischen *J* und *G* an einen Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit zu denken. Wir vermuten: bei endlicher Reaktionsgeschwindigkeit ist der Zweig *JDG* instabil[1]).

Wir betrachten etwa die zu dem Punkte *D* gehörige Detonationswelle. Im Punkte *D* ist, wie in allen unterhalb *J* gelegenen Punkten (vgl. Becker, loc. cit.) die Summe von Schallgeschwindigkeit plus Strömungsgeschwindigkeit der Schwaden kleiner als die Detonationsgeschwindigkeit. Da bei endlicher Reaktionsgeschwindigkeit die Reaktionsenergie aber erst in einem gewissen Abstand hinter der Wellenfront ganz frei wird, so kann diese Energie der Wellenfront nicht mehr nachgeliefert werden; jetzt wird also die Detonationswelle geschwächt, weil ihr die Reaktionsenergie nicht mehr zugeführt werden kann, ihre Geschwindigkeit nimmt ab.

Oberhalb *J* könnte die hinter der Wellenfront frei werdende Energie ohne weiteres auf diese übertragen werden; dies Gebiet kommt aber aus den bereits erwähnten Gründen nicht in Frage. Es bleibt noch zu überlegen, ob in *J* selbst die Reaktionsenergie auf die Wellenfront übertragen werden kann. Dies ist an sich möglich; denn da bereits eine Schallwelle, die hinter der Wellenfront erzeugt würde, diese in konstantem Abstand begleiten würde, so muß jede Verdichtungswelle mit größerer Amplitude, die sich mit Überschallgeschwindigkeit bewegt, die Wellenfront einholen. Auch wenn nur wenig Energie frei wird, und die Wellengeschwindigkeit nur sehr wenig über der Schallgeschwindigkeit liegt, würde eine Welle die Front einholen können, was für Punkte zwischen *J* und *G* nicht mehr gilt.

Diese Betrachtung zeigt zwar, daß im Punkte *J* bei nicht zu kleiner Reaktionsgeschwindigkeit eine Übertragung der Reaktionsenergie auf die Wellenfront möglich ist. Da aber von dem Ausbreitungsvorgang einer Welle Gebrauch gemacht worden ist, so ist nicht gezeigt, ob sich unter diesen Umständen ein völlig stationärer

[1]) Es ist sinnvoll, bei diesen Betrachtungen davon Gebrauch zu machen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit endlich und nicht unendlich groß ist. Auszuschließen sind im Rahmen der thermodynamisch-hydrodynamischen Theorie aber alle Überlegungen, die von einem speziellen Reaktionsmechanismus und speziellen Zahlenwerten der Reaktionsgeschwindigkeit Gebrauch machen.

Zustand einstellen kann, was sehr eingehende Überlegungen erfordern würde.

Naheliegend ist aber der folgende Gedankengang: Statt anzunehmen, daß die Reaktion kontinuierlich erfolgte, betrachten wir den einfachen Grenzfall völlig diskontinuierlicher Reaktion (Fig. 2). Die Wellenfront treffe bei A das Frischgas und sei eine gewisse Strecke, bis B, fortgeschritten, ehe lebhafte Reaktion zwischen A und B einsetzt; da während dieser Zeit keine Energienachlieferung stattgefunden hat, muß die Stoßwelle geschwächt und verlangsamt worden sein (Fig. 3). Nun hat ziemlich plötzlich die Reaktion eingesetzt zwischen A und B; vom Reaktionsort gehen nach vorn und hinten Wellen aus, von denen die eine Energie auf die Front der Stoßwelle überträgt und diese beschleunigt, während die andere als rückläufige Welle sichtbar sein muß (Fig. 3). Inzwischen hat die Wellenfront das Stück BC durchlaufen, ohne daß darin zunächst Reaktion stattfand; die Welle ist wieder verlangsamt, es setzt wieder plötzliche Reaktion und damit erneute Beschleunigung der Welle ein usw. Das Bild, das wir hier gegeben haben, entspricht ziemlich genau dem, was man bei sogenannter „spinnender“ Detonation beobachtet (vgl. Fig. 4 nach BONE, S. 142). Unsere Betrachtungen dazu sind nahegelegt worden durch ähnliche Überlegungen von BECKER[1]); sie unterscheiden sich von BECKERs Überlegungen dadurch, daß der Ausgangspunkt ein anderer ist, und dadurch, daß wir nicht neue Zündung in der Front der Stoßwelle, sondern in dem von der Stoßwelle bereits durchlaufenen Stück ins Auge fassen, wie es durch die reaktionskinetischen Betrachtungen nahegelegt wurde. Man würde auf Grund dieser Anschauungen erwarten, daß die Strecke AB, die von der Wellenfront durchlaufen sein muß, bis lebhafte Reaktion einsetzt, um so länger ist, je reaktionsträger das Gemisch ist. Das scheint sehr gut in die vorliegenden Erfahrungen hineinzupassen. Kohlenoxyd-Sauerstoffdetonationen zeigen einen ausgeprägten Spin mit großer Ganghöhe (also niedriger „Frequenz“), während etwa bei

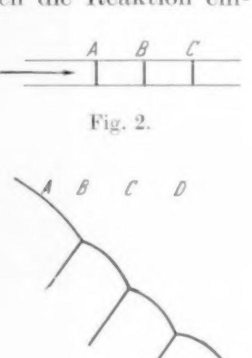


Fig. 2.

Fig. 3. Wellenfront (nur rückläufige Wellen) bei diskontinuierlicher Reaktion (schematisch).

[1]) BECKER, Z. Elektrochem., loc. cit.

Knallgasdetonationen bisher nur in der Nähe der Grenzen, wo die Reaktion am trägsten ist, Spin beobachtet wurde[1]). Nicht zu deuten ist damit bisher, daß die Ganghöhe des Spins dem Rohrdurchmesser proportional gefunden wird, und daß man in einem, von einer spinnenden Detonation durchlaufenen Rohr auf der Wand gelegentlich eine Schraubenbahn abgezeichnet finden kann. Zu überlegen bliebe ferner, ob bei dem hier gegebenen Bild der Detonation noch genau die von

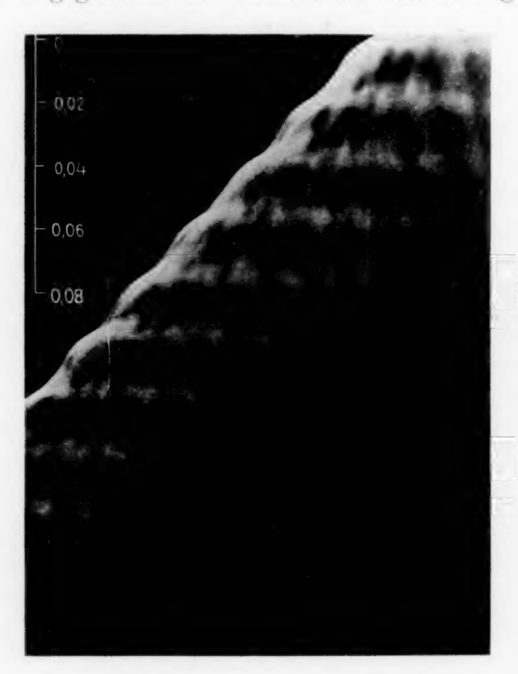


Fig. 4. Von Bone und Fraser beobachtete „spinnende Detonation".

der Theorie für eine stationäre Stoßwelle geforderte Geschwindigkeit erhalten wird, oder ob die mittlere Geschwindigkeit dieser periodisch beschleunigten und verlangsamten Welle systematische (im allgemeinen wohl kleine) Abweichungen dagegen zeigt.

[1]) Vgl. etwa R. P. Fraser, in „The Science of Petroleum", Bd. IV. Oxford 1938. Es ist anzunehmen, daß mit einer Kamera noch größeren Auslösungsvermögens auch bei den brisantesten Mischungen ein Spin entdeckt werden würde.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Hängt die Gitterkonstante von der Wellenlänge ab?

Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten des *LiF*, *NaF*, As_2O_3, *TlCl* und *TlBr*.

Von

M. Straumanis, A. Ieviņš und **K. Karlsons.**

(Eingegangen am 2. 1. 39.)

Unter ganz definierten Umständen in Kameras derselben Größe (57·4 mm) wurden Präzisionsbestimmungen von Gitterkonstanten der Stoffe *LiF*, *NaF*, As_2O_3, *TlCl*, *TlBr* und *NaCl* nach der asymmetrischen Methode mit zwei Strahlungen (*Cu* und *Cr*) unternommen (siehe Tabelle 11, S. 151). Der Zweck der Untersuchung war festzustellen, ob die Größe der Gitterkonstante nicht von der gebrauchten Wellenlänge abhängt. Eine solche Abhängigkeit konnte indessen nicht nachgewiesen werden. Wenn somit in der Literatur Angaben zu finden sind, die auf die obenerwähnte Abhängigkeit hindeuten, so ist das nur auf Versuchs- und Meßfehler zurückzuführen.

Die Ursachen der Schwankung der Gitterkonstanten.

Vergleicht man untereinander die veröffentlichten Gitterkonstanten, die nach der Pulvermethode, aber mit verschiedenen Röntgenwellenlängen erhalten worden sind, so stößt man oft auf Unterschiede. Die erhöhte Genauigkeit der Pulvermethode erlaubt es jetzt, den Gründen dieser Unstimmigkeiten nachzugehen, trotzdem diese nur unbedeutend sind. Die Unterschiede kann man sich durch folgende Umstände entstanden denken: 1. durch Fehler, die mit den Aufnahmen und den Ungenauigkeiten der gebrauchten Methode verbunden sind; sind diese Fehler auf ein Minimum zurückgedrängt, so können 2. Unterschiede entstehen, deren Ursachen im Wesen der Pulvermethode selbst liegen.

Die Unstimmigkeiten der ersten Gruppe sind offensichtlich und entstehen durch die Unvollkommenheit der Apparatur. Die Gitterkonstanten können deshalb nur in bestimmten, engeren oder weiteren Grenzen reproduziert werden.

Ein Aufschluß über die Ursachen der zweiten Gruppe könnte nur dann gewonnen werden, wenn es gelingen würde, die Pulvermethode mit einer anderen sicheren, wie z. B. mit der spektroskopischen Methode, genau zu vergleichen. An eingehenden Arbeiten in dieser Richtung fehlt es aber überhaupt. Einige Hinweise deuten

jedoch darauf, daß beide Methoden keine ganz übereinstimmende Gitterkonstanten liefern: Als Ausgangspunkt der Röntgenwellenlängenmessung ist von SIEGBAHN die Gitterkonstante des Steinsalzes 5·62800 Å gesetzt worden. Denselben Wert müßte man jetzt nach der Pulvermethode zurückerhalten. Das gelingt aber nicht, denn man erhält immer im besten Fall einen um etwa 0·006% kleineren Wert, wie das die Untersuchungen der Verfasser zeigten[1]). Wo die Ursache der Unstimmigkeit liegt, läßt sich zur Zeit nicht angeben.

Gewisse Unsicherheiten, die zum Fall 2 gehören, werden in die Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten durch die Brechung hineingebracht. Wie auf Brechung korrigiert werden muß, darüber sind die Ansichten verschiedener Autoren nicht gleich[2]). Die meisten korrigieren ihre Resultate auf die sogenannte symmetrische Brechung, während die asymmetrische, deren Größe noch ganz unbestimmt erscheint, überhaupt nicht in Betracht gezogen wird. Die Größe der Brechungskorrektur ist aber von der Wellenlänge abhängig. Es wäre deshalb wünschenswert, wenn bei der Korrektion der Konstanten auch die Größe der Brechungskorrektur angegeben wäre; da jetzt meistens Angaben fehlen, ob auf Brechung überhaupt korrigiert worden ist, so sind die Resultate verschiedener Autoren schwer untereinander vergleichbar.

Weiter könnte die Größe der gefundenen Gitterkonstante auch von der gebrauchten Wellenlänge abhängen. Schon aus praktischen Gründen allein ist es von Bedeutung zu wissen, ob eine solche Abhängigkeit besteht und ob die gefundenen Unterschiede darauf oder auf die Ungenauigkeit der angewandten Methode zurückzuführen sind. Zur Prüfung der Angelegenheit kann nur eine sehr präzise Methode, wie z. B. die asymmetrische, dienen, deren Genauigkeit sich schon der der spektrographischen Bestimmung von Röntgenwellenlängen nähert[3]). Der Zweck vorliegender Arbeit ist nun, über eine solche vergleichende Untersuchung zu berichten.

[1]) M. STRAUMANIS und A. IEVIŅŠ, Z. Physik **102** (1936) 353; **109** (1938) 728.

[2]) E. A. OWEN und E. L. YATES, Philos. Mag. (7) **15** (1933) 472. K. MOELLER, Naturwiss. **21** (1933) 61. F. WEVER und H. MÖLLER, Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforschg., Düsseld. **15** (1933) 59. E. R. JETTE und F. FOOTE, J. chem. Physics **3** (1935) 605. G. HÄGG und G. PHRAGMÉN, Z. Kristallogr. **86** (1933) 306. K. MOELLER, Z. Kristallogr. **97** (1937) 170. F. HALLA und H. MARK, Röntgenographische Untersuchungen von Kristallen 1937.

[3]) M. STRAUMANIS und A. IEVIŅŠ, Z. Physik **98** (1936) 461; besonders aber A. IEVIŅŠ und M. STRAUMANIS, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 265; **34** (1936) 402.

Die Auswahl und Darstellung der gebrauchten Stoffe.

Für Strukturbestimmungen werden Strahlungen verwandt, deren Wellenlängen meistens zwischen 2·3 und 0·7 Å liegen. Wenn nun überhaupt ein Zusammenhang zwischen der Größe der Gitterkonstante und der gebrauchten Wellenlänge bestehen würde, so müßte sich das am deutlichsten bei der Verwendung solcher Strahlungen ausprägen, die sich in der Wellenlänge stark unterscheiden, wie z. B. beim *Cr* und *Mo*. Da nun letztere Strahlung für Präzisionsbestimmungen nicht besonders vorteilhaft ist, so mußten wir uns statt dessen mit *Cu*-Strahlung begnügen, die ja auch am meisten gebraucht wird.

Die Auswahl der zur Untersuchung nötigen Stoffe ist nun überhaupt nicht so groß, denn es eignen sich hierzu nur solche, die mit beiden Strahlungen scharfe, gut vermeßbare Interferenzen liefern, die zudem noch in einem engen Gebiet, nämlich oberhalb $\vartheta = 87^g$, liegen müssen. Kubische Stoffe sind vorzuziehen, weil die Berechnung einfacher und die Fehlermöglichkeit eine kleinere ist: es braucht ja nur ein Glanzwinkel genau vermessen zu werden, während bei niedriger symmetrischen Stoffen meistens zwei und mehr Winkel nötig sind. In den letzten Fällen kann deshalb die erreichte Präzision nicht so hoch sein.

Von einer größeren Zahl von Stoffen erwiesen sich nur folgende als zur Untersuchung geeignet: LiF, NaF, As_2O_3, $TlCl$, $TlBr$ und $NaCl$. Die Verbindungen brauchen nicht unbedingt rein zu sein, doch wurden stets die reinsten Verbindungen und Ausgangsmaterialien gewählt, um imstande zu sein, die erhaltenen Konstanten mit denen anderer Autoren zu vergleichen.

Zur Darstellung des LiF wurde reinstes Li_2CO_3 (Merck) verwandt. Nach Auflösen in Salzsäure*[1]) wurde es mit Ammoncarbonat*[2]) gefällt und nach gründlichem Auswaschen zweimal umkristallisiert. Auf diese Weise konnte ein Li_2CO_3 erhalten werden, in dem keine *Ca*-, *Mg*- und *Fe*-Ionen mehr nachweisbar waren. Weiter wurde das Carbonat in Salzsäure* gelöst und mit Ammoniumfluorid gefällt. Letzteres ließ sich durch Neutralisieren von Fluorwasserstoffsäure* mit Ammoniak* darstellen. Das erhaltene Fluorid war ein sehr feines, weißes Pulver, in dem Spuren von Natrium spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Nach dem Erhitzen auf 750° C lieferte das Präparat scharfe Interferenzen.

[1]) Der Stern bedeutet Reagentien „zur Analyse". [2]) T. N. Richards und H. H. Willard, Z. anorg. allg. Chem. **66** (1920) 249.

Das *TlBr* konnte nach der Vorschrift von Hönigschmid und Striebel hergestellt werden[1]). Als Ausgangsmaterial diente $TlNO_3$ (Kahlbaum), in dem nach sechsmaligem Umkristallisieren kein Blei mit Schwefelwasserstoff mehr nachgewiesen werden konnte. Dann wurde das *TlBr* mit reiner Bromwasserstoffsäure gefällt. Letztere wurde aus Brom (purum, Merck) hergestellt. Durch Auflösen des Broms in einer Lösung von $CaBr_2$ und Überdestillieren konnte das Chlor entfernt werden[2]). Zur Entfernung der letzten Spuren wurde dieselbe Operation noch zweimal mit *KBr* wiederholt und das so gereinigte Brom mit Schwefelwasserstoff (aus *FeS* und reiner H_2SO_4) reduziert. Die erhaltene verdünnte Säure wurde dann vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und so lange fraktioniert, bis keine Schwefelsäure mehr nachweisbar war. Das mit der Säure gefällte *TlBr* wurde nochmals umkristallisiert und bei 400° ausgeglüht.

Das *TlCl* konnte durch Auflösen des spektroskopisch reinen Metalles in Schwefelsäure* und durch Fällen mit Salzsäure* hergestellt werden. Das dreimal umkristallisierte Präparat erwies sich als spektroskopisch rein.

Das As_2O_3 wurde durch Sublimieren von $As_2O_3^*$ (Schuchardt) gewonnen.

Als *NaF* diente das gewöhnliche reine Kahlbaumsche Präparat.

Gitterkonstante und Wellenlänge.

Die Röntgenaufnahmen aller erwähnten Verbindungen erfolgten im Thermostaten nach der asymmetrischen Methode[3]). Zur Berechnung der Gitterkonstanten wurden folgende Wellenlängen in Å verwandt:

	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$
Cr-Strahlung	2·28503	2·28891
Cu- „	1·537395	1·541232

Zur Reduktion der Konstanten auf 25° C dienten die Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha \cdot 10^6$):

LiF . . .	34·17	*TlCl*	54·57
NaF . . .	36·0	*TlBr*	51·20
As_2O_3 . .	37·0		

[1]) O. Hönigschmid und H. Striebel, Z. anorg. allg. Chem. **194** (1930) 293.
[2]) G. P. Baxter, Z. physik. Chem. **50** (1906) 389. O. Hönigschmid und E. Zintl, Liebigs Ann. Chem. **433** (1923) 216.
[3]) A. Ieviņš und M. Straumanis, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 265; **34** (1936) 402. M. Straumanis und A. Ieviņš, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938) 175.

Außerdem wurde noch auf die Abweichung vom BRAGGschen Gesetz korrigiert, wobei nur die symmetrische Brechung berücksichtigt wurde[1]).

Die auf diese Weise mit den erwähnten Verbindungen erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 1 bis 10 zusammengefaßt. Um die subjektiven Fehler bei der Vermessung der Filme möglichst auszuschalten, wurden alle φ-Winkel ($\varphi = 100^g - \vartheta$)[2]) von zwei Beobachtern unabhängig voneinander bestimmt. Dementsprechend findet man auch in den Tabellen meistens zwei Konstanten, aus einem jeden Film berechnet.

Tabelle 1. Die Gitterkonstanten des *LiF*. *Cu*-Strahlung.

Film Nr.	t °C	φ $333\alpha_1$	a_t	Mittelwert a_t	Mittelwert a_{25}
659	26·38	6·949	4·01819	4·01819	4·01800
664	26·34	6·960	4·01828	4·01828	4·01809
668	46·22	7·341	4·02099		
		7·336	4·02095	4·02097	4·01805
673	59·44	7·581	4·02278		
		7·579	4·02276	4·02276	4·01802
675	14·57				
		6·714	4·01660		
		6·720	4·01664		
				4·01662	4·01805
800	26·48	6·961	4·01828	4·01828	4·01808
				Mittelwert	4·01805
				Brechungskorrektur	3
					4·01808 ± 0·00004

Tabelle 2. Die Gitterkonstanten des *LiF*. *Cr*-Strahlung.

Film Nr.	t °C	φ		a_t		Mittelwert a_t	Mittelwert a_{25}
		$222\alpha_1$	$222\alpha_2$	α_1	α_2		
793	26·42	11·053	10·421	4·01820	4·01822		
		11·054	10·426	4·01821	4·01827	4·01822	4·01803
794	26·43	11·046	10·413	4·01812	4·01814		
		11·052	10·427	4·01819	4·01828	4·01818	4·01799
796	26·45	11·045	10·420	4·01811	4·01821		
		11·046	10·418	4·01812	4·01818	4·01816	4·01795
						Mittelwert	4·01799
						Brechungskorrektur	8
							4·01807 ± 0·00004

1) M. SIEGBAHN, Spektroskopie der Röntgenstrahlen **1931**, 21. 2) g bedeutet Neugrad: $2\pi = 400^g$.

Tabelle 3.

Die Gitterkonstanten des *NaF*. *Cu*-Strahlung.

Film Nr.	t °C	φ $006\alpha_1$	a_t	a_{25}	Mittelwert a_{25}
817	26·61	4·469	4·62360	4·62333	
		4·475	4·62363	4·62336	4·62335
820	26·63	4·476	4·62363	4·62336	
		4·479	4·62365	4·62338	4·62337
822	26·56	4·499	4·62374	4·62348	
		4·507	4·62379	4·62353	4·62351
				Mittelwert	4·62341
				Brechungskorrektur	4
					4·62345 ± 0·00005

Tabelle 4.

Die Gitterkonstanten des *NaF*. *Cr*-Strahlung.

Film Nr.	t °C	φ		a_t		Mittelwert a_t	Mittelwert a_{25}
		$004\alpha_1$	$004\alpha_2$	α_1	α_2		
852	26·54	9·705	8·976	4·62368	4·62369		
		9·692	8·981	4·62353	4·62374	4·62366	4·62340
830	26·54	9·688	8·976	4·62349	4·62369		
		9·678	8·969	4·62339	4·62362	4·62355	4·62329
					Mittelwert		4·62335
					Brechungskorrektur		9
							4·62344 ± 0·00005

Tabelle 5.

Die Gitterkonstanten des As_2O_3. *Cu*-Strahlung.

Film Nr.	t °C	φ $0\,\underline{10}\,\underline{10}\,\alpha_1$	a_t	a_{25}	Mittelwert a_{25}
805	26·52	11·541	11·05218	11·05156	
		11·553	11·05256	11·05194	11·05175
806	26·54	11·558	11·05272	11·05209	
		11·555	11·05264	11·05201	11·05205
807	26·54	11·557	11·05269	11·05206	
		11·551	11·05249	11·05186	11·05202
				Mittelwert	11·05194
				Brechungskorrektur	14
					11·05208 ± 0·00010

Tabelle 6.

Die Gitterkonstanten des As_2O_3. *Cr*-Strahlung.

Film Nr.	t °C	φ 931 α_1	a_t	a_{25}	Mittelwert a_{25}
808	26·53	10·622	11·05244	11·05181	
		10·615	11·05218	11·05155	11·05168
810	26·54	10·629	11·05259	11·05196	
		10·627	11·05254	11·05191	11·05193
812	26·54	10·628	11·05256	11·05193	
		10·627	11·05254	11·05191	11·05192
				Mittelwert	11·05184
				Brechungskorrektur	30
					11·05214 ± 0·00010

Tabelle 7.

Die Gitterkonstanten des *TlCl*. *Cu*-Strahlung.

Film Nr.	t °C	φ		a_t		Mittelwert a_t	Mittelwert a_{25}
		224 α_1	224 α_2	α_1	α_2		
679	26·41	12·094	11·192	3·83484			
		12·090	11·241	3·83479	3·83485	3·83483	3·83453
681	26·41	12·091	11·212	3·83479			
		12·080	11·282	3·83468		3·83473	3·83444
684	14·47	11·859	11·027	3·83215	3·83257		
		11·856		3·83211		3·83228	3·83448
695	58·98	12·663	11·863	3·84159	3·84173		
		12·660	11·876	3·84156		3·84163	3·83453
						Mittelwert	3·83450
						Brechungskorrektur	9
							3·83459 ± 0·00004

Tabelle 8.

Die Gitterkonstanten des *TlCl*. *Cr*-Strahlung.

Film Nr.	t °C	φ		a_t		Mittelwert a_t	Mittelwert a_{25}
		113 α_1	113 α_2	α_1	α_2		
897	26·46	9·824	9·091	3·83487	3·83476		
		9·827	9·089	3·83490	3·83474	3·83482	3·83452
899	26·45	9·822	9·096	3·83485	3·83480		
		9·809	9·114	3·83474	3·83496	3·83484	3·83454
901	26·45	9·818	9·093	3·83481	3·83478		
		9·819	9·095	3·83482	3·83479	3·83480	3·83450
						Mittelwert	3·83452
						Brechungskorrektur	19
							3·83471 ± 0·00004

Tabelle 9.

Die Gitterkonstanten des *TlBr*. *Cu*-Strahlung.

Film Nr.	t °C	φ		a_t		Mittelwert a_t	Mittelwert a_{25}
		$015\alpha_1$	$015\alpha_2$	α_1	α_2		
628	25·99	10·918	9·952	3·97797	3·97788	3·97793	3·97772
682	26·41	10·916	9·963	3·97795	3·97799		
		10·919	9·972	3·97798	3·97808	3·97800	3·97771
686	14·50	10·686	9·718	3·97549	3·97561		
		10·686	9·717	3·97549	3·97560	3·97555	3·97768
688	58·52	11·503	10·606	3·98448	3·98454		
		11·495	10·605	3·98440	3·98454	3·98449	3·97768
689	46·43	11·282	10·381	3·98198	3·98221		
		11·280	10·378	3·98196	3·98217	3·98208	3·97773
691	26·46	10·906	9·955	3·97785	3·97791		
		10·907	9·955	3·97785	3·97791	3·97788	3·97758
						Mittelwert	3·97768
						Brechungskorrektur	10
							3·97778 ± 0·00004

Tabelle 10.

Die Gitterkonstanten des *TlBr*. *Cr*-Strahlung.

Film Nr.	t °C	φ		a_t		Mittelwert a_t	Mittelwert a_{25}
		$222\alpha_1$	$222\alpha_2$	α_1	α_2		
813	26·52	6·405	5·253	3·97791	3·97804		
		6·406	5·234	3·97791	3·97794	3·97795	3·97764
811	26·50	6·411	5·247	3·97795	3·97801		
		6·410		3·97794		3·97797	3·97766
798	26·54	6·417	5·260	3·97798	3·97807		
		6·428	5·256	3·97805	3·97805	3·97804	3·97773
814	26·57	6·422	5·251	3·97801	3·97803		
		6·422	5·250	3·97801	3·97802	3·97802	3·97770
						Mittelwert	3·97768
						Brechungskorrektur	21
							3·97789 ± 0·00004

Zur besseren Übersicht sind in der Tabelle 11 die mit *Cu*- und *Cr*-Strahlung erhaltenen Konstanten noch nebeneinandergestellt.

Tabelle 11. Die Gitterkonstanten der untersuchten Stoffe, erhalten mit *Cu*- und *Cr*-Strahlung.

Stoff	a_{25} unkorrigiert		$a_{Cr} - a_{Cu}$	a_{25} auf Brechung korr.		$a_{Cr} - a_{Cu}$
	Cr-Str.	*Cu*-Str.		*Cr*-Str.	*Cu*-Str.	
LiF	4·01799	4·01805	— 0·00006	4·01807	4·01808	— 0·00001
NaF	4·62335	4·62341	— 0·00006	4·62344	4·62345	— 0·00001
As_2O_3	11·05184	11·05194	— 0·00010	11·05214	11·05208	0·00006
$TlCl$	3·83452	3·83450	0·00002	3·83471	3·83459	0·00012
$TlBr$	3·97768	3·97768	0	3·97789	3·97778	0·00011

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die mit beiden Strahlungen erhaltenen Konstanten untereinander gut übereinstimmen und daß die festgestellten Unterschiede hauptsächlich in der fünften Dezimale liegen. Wegen der Kleinheit dieser Größen, die vollständig innerhalb der möglichen Fehler liegen, ist es kaum möglich etwas über das Zustandekommen der Unterschiede auszusagen. Man muß deshalb schließen, daß eine Abhängigkeit der Größe der Gitterkonstanten von der gebrauchten Wellenlänge auf diesem Wege nicht festzustellen ist, obgleich zur Berechnung der Konstanten die letzten Linien benutzt worden sind. Zu demselben Schluß drängen auch die von den Autoren am *NaCl* durchgeführten vielen Messungen.

Bradley und Jay haben festgestellt, daß oft ziemliche Unterschiede zwischen den Konstanten bestehen, wenn sie aus den Wellenlängen α_1 und α_2 berechnet worden sind[1]), und zwar soll die Linie α_1 immer einen größeren Wert als α_2 liefern. Das wird nicht auf die Unstimmigkeit der Wellenlängenmessung zurückgeführt, sondern auf eine optische Täuschung, die bei der Vermessung der Filme auftreten könne. Unsere zahlreichen Messungen bestätigen das nicht[2]); eher konnten wir feststellen, wenn ein Mittelwert aus einer größeren Zahl von Messungen gezogen wird, daß die Konstanten, aus α_2 berechnet, allgemein einen um 2 bis 4 Einheiten der fünften Dezimale höheren Wert besitzen als die aus α_1. Da der Unterschied sehr klein ist und zudem noch vollständig innerhalb der Fehlergrenze liegt, so kann über dessen Ursprung nichts ausgesagt werden.

[1]) A. J. Bradley und A. H. Jay, Proc. physic. Soc. **44** (1932) 563.

[2]) A. Ieviņš und M. Straumanis, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 265; **34** (1936) 402. M. Straumanis und A. Ieviņš, Z. Physik **102** (1936) 353; **109** (1938) 728. A. Ieviņš, M. Straumanis und K. Karlsons, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 347.

Der Vollständigkeit halber findet man zum Schluß in der Tabelle 12 die neuesten bisherigen Messungen der Gitterkonstanten der oben untersuchten Verbindungen.

Tabelle 12. Die früher gemessenen Gitterkonstanten.

Stoff	a	t °C	Autor und Literatur
LiF	4·02055	25	K. MOELLER, Z. Krist. **97** (1937) 170.
NaF	4·614 ± 0·005	?	M. HAASE, Z. Krist. **68** (1928) 119.
	4·619 ± 0·002	?	T. BARTH u. G. LUNDE, C. Min., A (1927) 57.
As_2O_3	11·0457 ± 0·0002	?	F. LIHL, Z. Krist. **81** (1932) 142.
TlCl	3·8340	25	K. MOELLER, Z. Krist. **97** (1937) 170.
TlBr	3·968	?	G. LUNDE, Z. phys. Chem. **117** (1925) 51.

Wie ersichtlich, bestehen Unterschiede mit den jetzt bestimmten Werten. Da wir aber mit jedem Stoff unter ganz definierten Umständen mehrere Aufnahmen, die sehr gut reproduzierbare Werte lieferten, durchgeführt haben, so ist die Präzision des hier angewandten Verfahrens ein viel höheres, und die erhaltenen Zahlen müssen als die zuverlässigsten betrachtet werden.

Riga, Analytisches Laboratorium der Universität Lettlands.

Notiz über das System *Mn—Bi*.

Von

F. Halla und **E. Montignie.**

(Eingegangen am 10. 1. 39.)

Die einander widersprechenden Ergebnisse zweier Arbeiten über obiges System[1])[2]) haben uns veranlaßt, die Untersuchung nochmals aufzunehmen, derart, daß von Proben mit verschiedenen stöchiometrischen Zusammensetzungen Pulverdiagramme hergestellt wurden. Die Proben hatte der eine von uns (M.) entsprechend den Angaben in[1]) S. 289 hergestellt.

Die Proben waren im geschlossenen Röhrchen erschmolzen worden, die Oxydation ist also unwesentlich. Eine etwaige besondere thermische Behandlung ist vermerkt. Das Abkühlen der Röhrchen erfolgte an freier Luft. Es kamen zur Untersuchung:

	I	II	III	IV	V
Eingewogen . .	Mn_2Bi	$MnBi$	$MnBi$	$MnBi_2$	$MnBi_2$
Erhitzt auf (° C)	—	900	1200	350	900
Durch	—	1	2	1	1 Std.

Das Ergebnis der Pulveraufnahmen ($FeK\alpha$) ist folgendes: Sämtliche Diagramme zeigen fast ausschließlich die Linien des reinen *Bi* (Vergleichsdiagramm!). Etwaige vorhandene intermetallische Phasen sind also weitgehend dissoziiert.

In den Präparaten I bis III traten folgende neuen Linien auf:

Intensität	ss.	sss.	st.	mst.
$\sin^2 \Theta$	144·6	159·6	190·0	379·0

Wir wollen sie einer Phase *Z* zuordnen, die aber mit der in[1]) innerhalb dieses Konzentrationsbereiches gefundenen Phase *X* nicht identisch sein dürfte. Da eine Legierung der Zusammensetzung $MnBi_{1\cdot35}$ in[1]) nicht diese Linien, sondern die der *X*-Phase gab und da ferner in Probe I (und III) die *Z*-Linien viel schwächer sind als bei Probe II, liegt der Schluß nahe, daß letztere Zusammensetzung,

[1]) U. Fürst und F. Halla, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 285.
[2]) E. Montignie, Bull. Soc. chim. France (5) **5** (1938) 343.

MnBi, der intermetallischen Phase entspricht. Der Unterschied zwischen dem Verhalten von Probe I und III erklärt sich durch die verschiedene Wärmebehandlung: offenbar zerfällt *Z* zwischen 900° und 1200° C, was mit dem Phasendiagramm in Einklang stünde.

Infolge der weitgehenden Dissoziation ist das Auftreten von *Z* als Gefügebestandteil nicht anzunehmen und ließ sich bei neuerlicher Untersuchung auch nicht mehr bestätigen.

Bei dieser Gelegenheit ist hinsichtlich der *X*-Phase nachzutragen, daß die in Tabelle 4, S. 291 von[1]) angegebene Linie mit $\sin^2 \theta = 646{\cdot}3$ von α-*Mn* herrühren dürfte. Als Zusammensetzung der *X*-Phase scheint uns Mn_2Bi_3 doch eher zuzutreffen als Mn_2Bi, dem wir seinerzeit den Vorzug gegeben haben. Das dabei maßgebende Bedenken (Elementarzelle mit 1 Molekül rhombischer Eigensymmetrie) wird hinfällig, wenn die Zelle ein Mehrfaches der zuerst angenommenen ist.

Trotz der nur unvollkommenen Klärung glauben wir von weiteren Untersuchungen Abstand nehmen zu können.

[1]) U. Fürst und F. Halla, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 285.

Wien, Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule.
Tourcoing. Dezember 1938.

Über die Adsorptionszahlen der Porphyrine.

Von

Fritz Bandow.

(Aus der medizinischen Klinik der Universität Freiburg.)

(Eingegangen am 13. 12. 38.)

Die an salzsauren Lösungen gemessenen Adsorptionszahlen sind für Kaolin groß, für Aluminiumoxyd klein, ohne daß wesentliche Unterschiede für die einzelnen Porphyrine hervortreten. Dagegen werden an Lösungen in Alkohol oder Dioxan starke Abweichungen gefunden, besonders für Aluminiumoxyd; Ätioporphyrin wird nämlich viel schwächer adsorbiert als Proto-, Pyrro- und Hämatoporphyrin.

Bei der früheren Untersuchung der Adsorption einiger Porphyrine[1]) war am stärksten aufgefallen, daß Hämatoporphyrin aus Alkohol und Dioxan an Aluminiumoxyd sehr viel stärker angelagert wird als die übrigen Porphyrine. Durch Erhalt einiger weiterer Reinpräparate ergab sich die Möglichkeit, diese Versuche zu ergänzen und nachzuprüfen. Letzteres war insofern erwünscht, als gerade das so stark abweichende Hämatoporphyrin früher nur in der käuflichen Form zur Verfügung stand. Zum Anschluß wurde Ätioporphyrin wieder herangezogen.

Die Zahl der neuen Messungen beträgt 150. Als Adsorber wurden verwandt: Aluminium oxydatum purissimum der Firma Merck, durch Aufschlemmen mit Wasser von den feinsten Teilchen befreit, und Kaolin, aus dem durch ausgedehntes Behandeln mit heißer Salzsäure und Nachwaschen mit Wasser weitgehend das Eisen entfernt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 in der gleichen Weise zusammengestellt, wie in Tabelle 5 der vorigen Veröffentlichung[2]).

Ein anschauliches Bild der vorliegenden Unterschiede ergibt sich auch bei Betrachtung derjenigen Adsorbermenge, durch welche die Ausgangskonzentration des Farbstoffes auf die Hälfte herabgesetzt wird. Sie liegt für Aluminiumoxyd und *HCl* über 1 g auf 10 cm³ Flüssigkeit für 10^{-5} mol. Lösungen, desgleichen für Aluminiumoxyd und Ätioporphyrin in Alkohol. Die Halbwertsmenge sinkt dagegen auf oder unter 0·01 g für die anderen untersuchten Porphyrine bei Verwendung von Alkohol und Aluminiumoxyd, ferner für alle Porphyrine bei Verwendung von *HCl* und Kaolin; für Kaolin und Alkohol ergeben sich Zwischenwerte.

---

[1]) F. Bandow, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 155 (Teil III); dort ist die Versuchsweise und der Zusammenhang mit sonstiger Kenntnis eingehend behandelt.
[2]) a. a. O., S. 186.

Ergebnisse.

Soweit ein Vergleich mit den früheren Messungen angestellt werden kann, besteht befriedigende Übereinstimmung. Eine erhebliche Abweichung ergibt sich nur für Hämatoporphyrin und Adsorption aus alkoholischer Lösung an Kaolin. Die Sonderstellung des Hämatoporphyrins erscheint jetzt nach der Erweiterung der Messungen weniger ausgeprägt; denn auch Proto- und Pyrroporphyrin zeigen Werte von der gleichen Größenordnung. Dabei ist die Adsorbierbarkeit des Protoporphyrins aus organischer Lösung am größten. In Salzsäure sind die Unterschiede im ganzen geringer, besonders wenn man auch die Werte der anderen, früher bereits untersuchten Porphyrine mitbeachtet. Der Einfluß der Kationenbildung, welche im Spektrum gegenüber dem undissoziierten Molekül eine starke Änderung bedingt[1]), ist also auch für die Adsorption wesentlich und überwiegend gegenüber den Einflüssen der verschiedenen Außengruppen. Diese bedingen dagegen in organischer Lösung die starken, in den Tabellen zum Ausdruck kommenden Unterschiede in der Adsorption der einzelnen Porphyrine. Die bisherigen Messungen lassen dabei noch keine klaren Regeln über den Einfluß der Struktur erkennen.

Hervorzuheben ist noch, daß zur Erfassung von geringen Unterschieden im Adsorptionsvermögen das Säulenverfahren geeigneter ist als das Schüttelverfahren, solange die mit diesem erhaltenen Werte nicht eine größere Genauigkeit besitzen. Mit der gewöhnlichen Form der Adsorptionsanalyse[2]) können auch solche Porphyrine getrennt werden, deren a/c-Werte bei unseren Messungen keine sicheren Unterschiede zeigen. Außerdem ist, wie wir durch Vergleichsversuche geprüft haben, das Säulenverfahren zur Untersuchung von schwachen Anlagerungskräften verwendbar, obgleich der Mangel an einer sicheren Gleichgewichtseinstellung stören kann. Bei starker Adsorption werden die Farb- und Fluorescenzerscheinungen auf der Säule sehr eng zusammengedrängt.

Nebenversuche.

1. In allen bisher beschriebenen Versuchen, auch denen der früheren Arbeit, wurde Alkohol mit 4% Wassergehalt verwandt. Einige Messungen mit absolutem Alkohol zeigten, daß dadurch keine wesentliche Verschiebung des Gesamtbildes bedingt wird. Jedoch ist ein deutlicher Einfluß vorhanden, der besonders bei stärkerer Wasserzugabe sichtbar wird. An Kaolin wird durch Wasserzugabe zu Alkohol eine Senkung, an Aluminiumoxyd eine Steigerung der Adsorption hervorgerufen. Wasserzugabe zu Dioxan senkt das Anlagerungsvermögen beider Adsorber,

[1]) a. a. O., S. 160. [2]) Eine zusammenfassende Darstellung der praktischen Anwendungen gaben L. ZECHMEISTER und L. v. CHOLNOKY, Die chromatographische Adsorptionsmethode, 2. Aufl., Wien 1938.

besonders von Kaolin. Zu genaueren Angaben reichen die bisherigen Versuche noch nicht aus.

2. Im Rahmen der hier besprochenen Erscheinungen ist schließlich noch ein Vergleich verschiedener Aluminiumoxydsorten von Bedeutung[1]). Es wurden außer dem geschlämmten, reinsten Aluminiumoxyd der Firma Merck auch der für gewöhnlich entfernte kleinkörnige Anteil desselben Präparates untersucht, ferner das recht feinpulverige Aluminiumoxyd der Firma Kahlbaum und schließlich „Aluminiumoxyd standardisiert nach Brockmann" von Merck. An allen diesen Präparaten ergaben sich grundsätzlich die gleichen Verhältnisse. Abgesehen von diesem Fehlen eines Einflusses auf das Gesamtverhalten zeigen die a/c-Werte aber deutliche Unterschiede, deren Ausmaß hier unwichtig ist und gegebenenfalls noch eingehender untersucht werden müßte.

Die hier vorgelegten Versuche bedeuten im ganzen betrachtet zunächst eine Erweiterung der Kenntnis über die Adsorption der Porphyrine. Es ist aber anzunehmen, daß aus unseren Erfahrungen an dieser in vieler Hinsicht besonders gut bekannten Körperklasse Beiträge zu allgemeineren Vorstellungen und Regeln über die Adsorptionserscheinungen gewonnen werden können.

Das Ätioporphyrin verdanke ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Fischer (München), die übrigen in dieser Arbeit untersuchten Porphyrine Herrn Prof. Dr. O. Schumm (Hamburg). Das zu den fluorimetrischen Messungen der Farbstoffkonzentration benutzte Stufenphotometer ist eine Leihgabe der deutschen Forschungsgemeinschaft an Herrn Prof. Dr. H. Bohnenkamp.

Tabelle 1. Adsorptionszahlen. a = Porphyrinmenge an 1 g des Adsorbers, c = Porphyrinmenge in 1 cm³ der Restlösung. Die Tabelle enthält mittlere Werte für a/c und c (zugehörige molare Konzentration der Restlösung).

Lösungsmittel	Protoporphyrin		Pyrroporphyrin		Hämatoporphyrin		Ätioporphyrin	
	a/c	c	a/c	c	a/c	c	a/c	c
Aluminiumoxyd								
HCl, 5%	10	10^{-6}	2	10^{-6}	10	10^{-6}	10	10^{-6}
Alkohol	4000	10^{-6}	3000	10^{-6}	2000	10^{-6}	10	10^{-6}
Dioxan	4000	10^{-6}	2000	10^{-6}	2000	10^{-6}	<10	10^{-5}
Kaolin								
HCl, 5%	2000	10^{-6}	1500	10^{-6}	3000	10^{-6}	2000	10^{-7}
Alkohol	500	10^{-6}	150	10^{-6}	100	10^{-6}	10	10^{-6}
Dioxan	500	10^{-6}	100	10^{-6}	200	10^{-6}	20	10^{-5}

[1]) Starke grundsätzliche Unterschiede zeigen verschiedene Aluminiumoxydsorten gegenüber Oxyhämoglobin bei Gegenwart von $NaCl$ und anderen Salzen, F. Foerster, Diss. Freiburg i. Br. 1938.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 38. 1200.